ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

29. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN"
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

NEUNUNDZWANZIGSTER BAND

Mit 104 Textfiguren

(Ausgegeben Oktober — November 1924)

FRIEDR. VIEWEG & SOHN AKT.-GES. BRAUNSCHWEIG UND JULIUS SPRINGER BERLIN

1924

Unveränderter Nachdruck 1971
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Seite

A. Eucken, E. Karwat und F. Fried, Die Konstante i der thermodynamischen Dampfdruckgleichung bei mehratomigen Molekeln. (Eingegangen am 4. August 1924) 1

A. Eucken und F. Fried, Über die Nullpunktsentropie kondensierter Gase. (Eingegangen am 4. August 1924) 36

Rud. Suhrmann und Kurt v. Lüde, Die spezifische Wärme des Broms bei tiefen Temperaturen und seine chemische Konstante. (Eingegangen am 4. August 1924) 71

W. Geiss, Das Fließen von Einkristallen. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 6. September 1924) 78

Hermann Schmidt, Zur Methode der logarithmischen Isochromaten. (Eingegangen am 16. September 1924) 81

H. C. Urey, Über den störenden Einfluß eines elektrischen Feldes auf den Zeemaneffekt von Spektrallinien. (Eingegangen am 11. September 1924) 86

Kurt Heegner, Über Selbsterregungserscheinungen bei Systemen mit gestörter Superposition. Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 2. September 1924) 91

J. Friese und E. Waetzmann, Relative Temperaturmessungen in stehenden Schallwellen. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 11. August 1924) 110

Peter Pringsheim und A. L. Reimann, Über die Fluoreszenz des Benzoldampfes bei monochromatischer Erregung. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1924) 115

D. v. Seelen, Über die elektrische Leitfähigkeit des Steinsalzkristalles. Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 27. August 1924) 125

E. Grüneisen und E. Goens, Untersuchungen an Metallkristallen. III. Thermische Ausdehnung von Zink und Cadmium. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 4. September 1924) 141

F. Henning und W. Heuse, Über ein Mikropyrometer mit spektraler Zerlegung und die optisch beobachteten Schmelzpunkte einiger Platinmetalle. (Mitteilung aus der Physikalisch Technischen Reichsanstalt.) Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 28. September 1924) 157

Joseph Würschmidt, Die Bewertung der Güte von Dauermagneten. Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 8. September 1924) 175

Alfred Coehn und Alfred Curs, Studien zur Berührungselektrizität: Die Ladung von Metallen gegen Dielektrika. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1924) 186

W. Rump, Über den Dopplereffekt beim Übergang von der Resonanzfluoreszenz zur Spiegelung. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 3. September 1924) 196

Rudolf Samuel, Über Ionisation von Kaliumdampf durch Licht. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 3. September 1924) 209

J. Frenkel, Beitrag zur Theorie der Metalle. (Eingegangen am 3. September 1924) 214

L. S. Ornstein und H. C. Burger, Nachschrift zu der Arbeit Intensität der Komponenten im Zeemaneffekt. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 20. September 1924) 241

P. ten Bruggencate, Über eine Absorption des Lichtes bei offenen Sternhaufen. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 24. September 1924) 243

W. Dahmen, Über das Funkenspektrum des Kaliums. I. Mitteilung. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) (Eingegangen am 22. September 1924) 264

Seite

W. J. Beekman und F. Oudt, Zum Parallelismus der Schwärzungskurven. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 20. September 1924) 267

Richard Gans, Bemerkung zur reversiblen Permeabilität. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. September 1924) 270

Erwin Mankenberg, Allseitig schiefe Hellfeldbeleuchtung. (Aus dem Wissenschaftlich-Photograph. Institut der Techn. Hochschule Dresden.) Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 19. September 1924) 272

K. Schierkolk, Das ultrarote Absorptionsspektrum des Ammoniaks. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1924) 277

N. Nikitin, Anwendung des Thomsonschen Kreises zur Untersuchung der magnetischen Spektra. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1924) 288

P. Tartakowsky, Zur Aufstellung des mechanischen Korrespondenzprinzips. (Eingegangen am 8. September 1924) 294

Gregor Wentzel, Dispersion und Korrespondenzprinzip. (Eingegangen am 11. September 1924) 306

Berichtigung 310

G. M. Pool, Die Messung der Absorption im ultravioletten Spektrum. (Mitteilung aus dem Physikalischen Laboratorium der Universität Utrecht.) Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 16. Oktober 1924) 311

E. Fermi, Über die Theorie des Stoßes zwischen Atomen und elektrisch geladenen Teilchen. (Eingegangen am 20. Oktober 1924) 315

Otto Oldenberg, Über ein Lichtfilter für die Quecksilberlinie 2537. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 10. Oktober 1924) 328

A. Predwoditelew und N. Netchaewa, Über die Wirkung der Schichtdicke auf den photoelektrischen Effekt in Farbstoffen. Erste Mitteilung. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 13. Oktober 1924) 332

Karl Becker und Herta Becker-Rose, Notiz über das Nachleuchten des Calciumwolframats nach der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. (Eingegangen am 17. Oktober 1924) 343

E. Warburg, Kritisches zu der Arbeit des Herrn W. Th. Anderson jr., The photolysis of potassium nitrate solutions. (Eingegangen am 20. Oktober 1924) 344

K. Donat, Über sensibilisierte Fluoreszenz. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 3. September 1924) 345

G. Hansen, Intensitätsmarken auf photographischen Platten. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 17. September 1924) 356

David Bean, Über die Änderung des logarithmischen Dekrements eines physikalischen Pendels. Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 17. September 1924) 360

Chr. Füchtbauer, F. Waibel und E. Holm, Über eine Absorptionslinie des Jodatoms. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 25. September 1924) 367

G. Szivessy, Zur Einstellungsgenauigkeit des Babinet-Soleilschen Kompensators. (Eingegangen am 2. Oktober 1924) 372

Hugo Fricke und O. Glasser, Über die durch Röntgenstrahlen in Elementen niederen Atomgewichts ausgelösten sekundären Elektronen. (Eingegangen am 7. Oktober 1924) 374

Ralph de Laer Kronig, Zur Einseitigkeit der Quantenstrahlung. (Eingegangen am 27. Juni 1924) 383

Lüppo-Cramer, Studien über die Solarisation. (Eingegangen am 9. Okt. 1924) 387

Gesetz über die Temperaturskale und die Wärmeeinheit 392

Bekanntmachung über die gesetzliche Temperaturskale 394

Autorenregister 397

Die Konstante i der thermodynamischen Dampfdruckgleichung bei mehratomigen Molekeln.

Von **A. Eucken, E. Karwat** und **F. Fried** in Breslau.

(Eingegangen am 4. August 1924.)

Mittels eines einheitlichen Verfahrens wird die mit der Entropiekonstanten in engem Zusammenhang stehende Integrationgkonstante i der thermodynamischen Dampfdruckgleichung (1a) sowie der mittlere Fehler derselben für die Substanzen H_2, N_2, O_2, Cl_2, J_2, NO, CO, HCl, HBr, HJ, CO_2, H_2O, NH_3, CH_4 bestimmt, zum Teil auf Grund neuer Messungen des Wärmeinhaltes bei tiefen Temperaturen. Die erhaltenen Zahlenwerte stimmen mit den mittels statistischer Formeln aus dem molekularen Trägheitsmoment usw. zu berechnenden Werten nur der Größenordnung nach überein; die Abweichungen sind fast durchweg größer als die berechneten mittleren Fehler und lassen bisher keine Regelmäßigkeit erkennen.

1. Bekanntlich liefern die Hauptsätze der Wärmelehre für den Dampfdruck p eines Körpers, solange sich der Dampf im sehr verdünnten idealen Zustande befindet, die Beziehung:

$$R \ln p = -\frac{A}{T} + C_{p_0} \ln T + S'_T - S_T + S'_0 - S_0, \qquad (1)$$

in der A die Verdampfungswärme bei der Temperatur T, C_{p_0} den von der Temperatur unabhängigen Anteil der Molwärme des Dampfes, $S'_T = \int_0^T \frac{C'}{T} dT$ den von dem temperaturabhängigen Anteil der Molwärme C' des Gases herrührenden Entropiebetrag, $S_T = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$ den von der Molwärme C_p des Kondensats herrührenden Entropiebetrag, S'_0 die Entropiekonstante des Gases [1]) und S_0 die Nullpunktsentropie des Kondensats bedeuten. Bezeichnet man ferner mit J' den Wärmeinhalt, der dem temperaturabhängigen Anteil der Molwärme C' entspricht, mit J den Wärmeinhalt des Kondensats, und setzt

$$\Phi' = -\frac{J'}{T} + S'_T = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C' dT,$$

$$\Phi = -\frac{J}{T} + S_T = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT,$$

$$i = \frac{S'_0 - S_0 - C_{p_0}}{R \cdot 2{,}3026} = \frac{S'_0 - S_0 - C_{p_0}}{4{,}571}, \qquad (2)$$

[1]) Von der Integrationskonstanten der Formel $dS = \frac{C_v dT + p dv}{T}$ unterscheidet sich S'_0 um $R \ln R$.

so kann man Gl. (1) noch eine etwas andere (gebräuchlichere) Form:

$$\log_{10} p = -\frac{A_0}{4{,}571\,T} + \frac{C_{p_0}}{1{,}986}\log_{10} T + \frac{1}{4{,}571}(\Phi' - \Phi) + i \qquad (1\,a)$$

geben, die für manche Zwecke bequemer ist, da an Stelle der temperaturveränderlichen Verdampfungswärme A in ihr die Verdampfungswärme A_0 beim absoluten Nullpunkt auftritt.

Auf Grund des Nernstschen Wärmesatzes pflegt man $S_0 = 0$ zu setzen, doch geht aus den in der folgenden Abhandlung mitgeteilten Ergebnissen hervor, daß diese Annahme mit dem an kondensierten Gasen gewonnenen Beobachtungsmaterial kaum vereinbar ist. Beschränkt man sich auf den Verdampfungsvorgang, so liefert eine numerische Auswertung von (1) bzw. (1a) stets nur die Differenz $S'_0 - S_0$, d. h. eine Aussage über die Größe der Einzelwerte von S'_0 und S_0 ist unmöglich; erst durch Heranziehung chemischer Gleichgewichte gelangt man zu einem Urteil über die Größe der Einzelwerte von S'_0 und S_0, das aber keineswegs eindeutig ist, da unter allen Umständen weniger Gleichungen als Unbekannte vorhanden sind.

Durch neuere Messungen des Wärmeinhalts von sieben kondensierten Gasen [Cl_2, HCl, HBr, HJ, NO, NH_3, CH_4][1]) wird nun die Reihe derjenigen Substanzen, bei denen zunächst eine exakte Auswertung der Gl. (1) bzw. (1a) durchführbar und somit i bzw. die Differenz $S'_0 - S_0$ exakt bestimmbar ist, erheblich vermehrt. Um zu vergleichbaren Ergebnissen zu gelangen, wurde die Berechnung indessen nicht nur für die neu untersuchten Substanzen durchgeführt, sondern auch für eine Reihe von mehratomigen Gasen wiederholt, bei denen i schon früher einmal ermittelt wurde[2]). Neben der Bestimmung der Zahlenwerte für i wurde besonders Wert darauf gelegt, den mittleren Fehler des Ergebnisses einigermaßen genau zu bestimmen.

2. Es erschien zweckmäßig, die Auswertung der Gl. (1a) einheitlich nach folgendem einfachen, bereits von Heidhausen[3]) benutzten Schema durchzuführen.

---

[1]) Die Arbeit erscheint gleichzeitig in der ZS. f. phys. Chem.

[2]) Insbesondere von A. Langen, ZS. f. Elektrochem. **25**, 25, 1919. In fast sämtlichen Fällen wurden die von A. Langen angegebenen i-Werte, soweit sie aus Dampfdruckkurven erhalten wurden, durch die Neuberechnung gut bestätigt.

[3]) ZS. f. Elektrochem. **27**, 69, 1921.

Als experimentell bekannt wird eine Anzahl von Dampfdrucken, C_{p_0}, sowie (innerhalb des Bereichs der verwandten Dampfdrucke) das Integral $\Phi - \Phi' = \frac{1}{4{,}571}\int_0^T \frac{J - J'}{T^2}\,dT$ vorausgesetzt. Die beiden Größen A_0 und i werden als unbekannt angesehen; sie werden so bestimmt, daß die Gesamtheit der in Frage kommenden Dampfdruckmessungen möglichst gut wiedergegeben wird. In einer Reihe von Fällen kann dann der so erhaltene A_0-Wert mit experimentell bestimmten, auf $T = 0$ umgerechneten Verdampfungswärmen verglichen werden. Hierbei kommen selbstverständlich nur kalorimetrisch ermittelte Verdampfungswärmen in Frage, da eine Berechnung derselben aus Dampfdrucken nichts Neues bieten kann.

Falls die gemessenen Dampfdrucke sämtlich im Flüssigkeitsgebiet liegen und die Molwärme C_{p_2} der Flüssigkeit annähernd konstant ist, gestaltet sich die Auswertung etwas bequemer, wenn man die durch eine einfache Umformung von (1) zu gewinnende Gleichung[1])

$$\log_{10} p = -\frac{A_0'}{4{,}571\,T} - \frac{(C_{p_2} - C_{p_0})}{1{,}986}\log T + C' \qquad (1\,b)$$

verwendet. (A_0' bedeutet die extrapolierte Verdampfungswärme der Flüssigkeit beim absoluten Nullpunkt.) Aus den Beobachtungen ermittelt man dann zunächst den genauen Wert der Konstanten C', die die Integrationskonstante i mittels der Gleichung:

$$C' = i - \frac{1}{4{,}571}\int_0^{T_s}\frac{dT}{T^2}\int_0^T C_{p_3}\,dT - \frac{1}{4{,}571}\left(\varrho_s + \int_0^{T_s} C_{p_3}\,dT\right) - \frac{C_{p_0}}{1{,}986}\log T_s + \frac{C_{p_2}}{4{,}571}$$

zu berechnen gestattet (T_s = Schmelztemperatur, ϱ_s = Schmelzwärme, C_{p_3} = Molwärme des festen Stoffes).

3. Wie bereits erwähnt, besitzt Gl. (1) bzw. (1a) nur bei tieferen Temperaturen exakte Gültigkeit, d. h. wenn der Dampf eine sehr geringe Dichte besitzt und dem idealen Gasgesetz folgt. Um daher die Auswertung bis zu einem Druck von etwa einer Atmosphäre durchführen zu können, müssen an Gl. (1) bzw. (1a) Korrektionsglieder angebracht werden, die dem realen Verhalten des Dampfes Rechnung tragen.

[1]) Vgl. z. B. A. Eucken, Grundriß d. physik. Chem., 2. Aufl., S. 151, 1924.

Die Grundlage für die Korrektionsrechnung bildete (außer bei H_2) die Daniel Berthelotsche Zustandsgleichung, die für den Koeffizienten B' der für schwach komprimierte Gase allgemein gültigen Gleichung

$$pv = T(1 - B'p) \tag{3}$$

den Wert

$$B' = \frac{1}{RT}\left(\frac{a'}{RT^2} - b\right), \tag{4}$$

oder nach Einführung der kritischen Größen und des kritischen Koeffizienten $K = \frac{RT_k}{p_k v_k} = 3{,}55$ den Wert

$$B' = \frac{1}{4}\,\frac{T_k}{Kp_kT}\left(\frac{6T_k^2}{T^2} - 1\right) = \frac{1}{p_k}\left(\frac{0{,}423\,.\,T_k^2}{T^2} - 0{,}0705\right) \tag{4a}$$

liefert[1]). Während diese Beziehung beim Wasserstoff erheblich zu hohe Werte für B' ergibt, beträgt die Abweichung beim Argon, Stickstoff und Sauerstoff nach Cath und Kamerlingh Onnes[2]) nur noch etwa 20 bis 25 Proz. und ist innerhalb eines größeren Temperaturgebietes nahezu konstant, d. h. die Temperaturabhängigkeit von B' wird hier durch (4) einigermaßen richtig wiedergegeben. Wie es scheint bewährt sich Gl. (4a) bei schwer kondensierbaren Gasen in der Regel noch etwas besser.

Da es immerhin selbst bei Anerkennung der Richtigkeit von (4) zweifelhaft ist, ob die Konstanten a' und b durch (4a) zutreffend dargestellt werden, wurden die nach (4a) zu berechnenden Konstanten dort, wo experimentelle Werte für B vorliegen, entsprechend korrigiert.

Der Einfluß einer endlichen Dichte des Dampfes bedingt in Gl. (1) die Anbringung von insgesamt drei Korrektionen:

a) Aus der strengen Clausius-Clapeyronschen Gleichung $\frac{dp}{dT} = \frac{A}{(v_1 - v_2)\,T}$ erhält man an Stelle der einfachen, Gl. (1) zugrunde liegenden Differentialgleichung:

$$\frac{d\ln p_i}{dT} = \frac{A}{RT^2}, \tag{5}$$

die Beziehung

$$\frac{d\ln p_r}{dT} = \frac{A}{RT^2}(1 + Ap_r), \tag{6}$$

---

[1]) Vgl. z. B. F. Henning, Temperaturmessung. Braunschweig 1915.
[2]) Comm. Leiden Nr. 156a.

wobei p_r den wirklichen Dampfdruck, p_i den idealisierten, unter Annahme einer strengen Gültigkeit von (5) vorhandenen Dampfdruck bedeutet. Der Korrektionsfaktor $(1 + Ap)$ setzt sich wie folgt zusammen:

$$1 + Ap = \left(1 + \frac{v_2}{v_1}\right)(1 + B'p). \tag{7}$$

Ersetzt man v_1 durch $\frac{RT}{p}$ (v_1 tritt hier nur in einem Korrektionsgliede auf!) und B' durch den Ausdruck (4), so begeht man, namentlich bei Temperaturen, die weit unterhalb der kritischen liegen, nur einen unbedeutenden Fehler, wenn man b gegen v_2 forthebt. Man gelangt auf diese Weise zu dem Ausdruck:

$$A = \frac{a'}{R^2 T^3} = \frac{0{,}423\, T_k^3}{p_k T^3} = \frac{A'}{T^3}. \tag{8}$$

Dividiert man nun (6) durch (5), so findet man durch Integration zwischen engen Grenzen, innerhalb deren man A als konstant ansehen kann,

$$d\alpha_1 - \frac{A}{2{,}3026}\, dp_r = d\alpha_2, \tag{9}$$

indem man

$$\log p_{r_1} - \log p_{i_1} = \alpha_1,$$
$$\log p_{r_2} - \log p_{i_2} = \alpha_2$$

setzt. Integriert man über ein größeres Temperaturintervall, so gilt

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{1}{2{,}3026} \int_{T_1}^{T_2} A \frac{dp_r}{dT}\, dT.$$

Als Gesamtkorrektion für die Differenz $\log p_r - \log p_i$ erhält man daher

$$\alpha = \frac{1}{2{,}3026} \int_0^T A \frac{dp}{dT}\, dT. \tag{10}$$

Ersetzt man nun p durch den für eine Korrektionsrechnung innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls mit ausreichender Genauigkeit geltenden Ausdruck:

$$p = CT^x, \tag{11}$$

so folgt unter Berücksichtigung von (8) entweder

$$\alpha = \frac{A' C x}{2{,}3026 \,.\, (x - 3)} T^{(x-3)}, \tag{12a}$$

oder, wenn man statt $\frac{dp}{dT}$ den Ausdruck $\frac{Ap}{RT^2}$ verwendet:

$$\alpha = \frac{A'C \cdot A}{4{,}571\,(x-4)}\,T^{(x-4)}. \tag{12b}$$

b) Eine weitere nur für sehr verdünnte Gase zulässige Vernachlässigung bedeutet die Verwendung der in Gl. (1) enthaltenen Formel:

$$\frac{dA}{dT} = C_{p_1} - C_{p_2},$$

an Stelle der streng gültigen Beziehung

$$\frac{dA}{dT} = C_{p_1} - C_{p_2} + \left\{\frac{A}{T} - \frac{A}{v_1 - v_2}\left[\left(\frac{\partial v_1}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v_2}{\partial T}\right)_p\right]\right\}. \tag{13}$$

Eine einfache, auf den oben angegebenen Annahmen beruhende Näherungsberechnung liefert für das in geschweiften Klammern stehende Korrektionsglied unter Verwendung von (11):

$$-Ap\,\frac{dA}{dT} = -3A' \cdot CAT^{x-4}.$$

Zu der vereinfachten Formel für die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme:

$$A = A_0 + \int_0^T (C_{p_1} - C_{p_2})\,dT$$

tritt daher auf der rechten Seite zunächst das Korrektionsglied:

$$\beta' = -\frac{3A'AC}{x-3}\,T^{x-3} \tag{14}$$

Für das auf der rechten Seite von Gl. (1) bzw. (1a) anzubringende Korrektionsglied erhält man:

$$\beta = \frac{3A'AC}{4{,}571\,(x-4)(x-3)}\,T^{x-4}. \tag{15}$$

Wie man erkennt, wirkt diese Korrektion ihrem Vorzeichen nach in entgegengesetztem Sinne, wie die α-Korrektion. Eine völlige Kompensation, wie sie Nernst[1]) in erster Annäherung annimmt, tritt indessen nicht ein, sondern es überwiegt bei weitem der Einfluß der α-Korrektion, die $\frac{x-3}{3}$ mal, durchschnittlich etwa dreimal größer als die β-Korrektion ist.

[1]) Grundlagen des neuen Wärmesatzes, S. 108. Halle 1918.

c) Verwendet man, wie es in folgendem beabsichtigt ist, für die Molwärme des Dampfes $C_{p_1} = C_{p_0} + C'$ den für unendlich kleinen Druck gültigen Grenzwert, so ist bei höheren Temperaturen die Druckveränderlichkeit von C_{p_1} zu berücksichtigen. Unter Verwendung der Daniel Berthelotschen Gleichung erhält man:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right) = \frac{6RA'}{T^3},$$

oder für die Molwärme unter dem Sättigungsdruck

$$C_{p_s} = C_{p_1} + \frac{6RA'}{T^3}p = C_{p_1} + 6RA'CT^{x-3}.$$

Gl. (14) ist hiernach auf der rechten Seite um das Glied

$$\gamma' = +\frac{6RA'C}{x-2}T^{x-2}$$

zu vermehren. Dasselbe wirkt somit wieder in entgegengesetztem Sinne, wie das Korrektionsglied β', doch ist es um den Faktor $\frac{(x-2)}{(x-3)}\frac{A}{2RT}$ (durchschnittlich etwa fünfmal) kleiner als letzteres. Auf der rechten Seite der Gl. (1) wäre somit als drittes Korrektionsglied hinzuzufügen:

$$\gamma = +\frac{6A'C}{2{,}3026\,(x-2)(x-3)}T^{x-3}.$$

Da dasselbe etwa 20mal kleiner als das Korrektionsglied α und letzteres meistens wohl nur auf 10 bis 20 Proz. genau angebbar ist, wurde es bei der Auswertung von (1a) in der Regel nicht mehr berücksichtigt. Nur beim H_2, bei dessen Berechnung die Korrektionen sehr viel mehr als sonst ins Gewicht fallen und daher genauer ermittelt werden mußten, hat auch die γ-Korrektion Verwendung gefunden.

4. Um ein Urteil über die Genauigkeit der für i erhaltenen Zahlenwerte zu gewinnen, muß der mittlere Fehler derselben abgeschätzt werden. Offenbar setzt sich derselbe zusammen aus a) dem durch die Ungenauigkeit der Daten der Molwärmen bzw. des Wärmeinhaltes, b) dem durch die Ungenauigkeiten der Dampfdruckmessungen bedingten Fehler.

a) Die Größe der durch einen Fehler der Molwärmen bedingten Fehler der Konstanten i läßt sich am besten angeben, wenn man unmittelbar auf Gl. (1) zurückgeht.

log p und daher auch (wegen der Clausius-Clapeyronschen Differentialbeziehung) A seien überall als völlig richtig angenommen.

Offenbar kann Gl. (1) den wahren Verlauf der Dampfdruckkurven dann nur völlig exakt wiedergeben, wenn auch die Änderung von $S_T - S'_T$ in dem untersuchten Temperaturgebiet richtig angebbar ist, d. h. wenn die Molwärmen in diesem Gebiet fehlerfrei sind. Ein Fehler der Molwärme bei tieferen Temperaturen macht sich nicht durch eine Abweichung des Dampfdrucks bemerkbar, doch erhält man einen falschen Wert für $S'_0 - S_0$ bzw. i. Der Fehler desselben ergibt sich unmittelbar zu

$$\Delta i = \frac{1}{4{,}571}\,\Delta(S_T - S'_T), \tag{16}$$

wenn $S_T - S'_T$ sich zunächst auf die tiefste Temperatur bezieht, auf die man Gl. (1) bzw. (1 a) anwendet. Falls indessen die Molwärmen auch im Gebiete der gemessenen Dampfdrucke falsch sind, so ist der Verlauf der Dampfdruckkurve durch (1 a) nicht mehr genau darstellbar. Bringt man, wie es bei der angewandten Rechenmethode im Prinzip geschieht, (1 a) mit den beobachteten Dampfdruckkurven in zwei möglichst weit auseinander liegenden Punkten zur Deckung, so wird ein Unterschied zwischen den wahren Dampfdruckkurven und der durch (1) unter Verwendung der fehlerhaften Molwärmen dargestellten Kurven in erster Linie darin bestehen, daß die Neigung der letzteren Kurven und daher auch A in den beiden gemeinsamen Punkten das eine Mal zu groß, das andere Mal zu klein ausfällt. Daher muß bei einem mittleren Temperaturpunkt Gl. (1 b) trotz falscher Molwärmen einen richtigen Wert für $\frac{dp}{dT}$ und daher auch für A liefern. Wiederum wird Δi somit unmittelbar durch (16) dargestellt, nur ist die Differenz $\Delta(S_T - S'_T)$, der Fehler der Entropiedifferenz, nunmehr auf eine etwa in der Mitte des untersuchten Intervalls liegende Temperatur zu beziehen. Da die Fehlerberechnung naturgemäß ohnehin keine exakten Ergebnisse liefern kann, kommt es auch hierbei auf die genaue Lage der fraglichen mittleren Temperatur nicht an.

Es sei im folgenden angenommen, der mittlere Fehler der Molwärmen betrage im gesamten Temperaturgebiet, in dem Messungen vorliegen, 1 Proz.[1]); der hierdurch bedingte Fehler von i, der mit $\Delta_1 i$ bezeichnet sei, beträgt somit im Durchschnitt 1 Proz. des Wertes von $\frac{S}{4{,}571}$ (S' fällt in der Regel kaum ins Gewicht). Werden die Molwärmen (Schmelzwärmen!) usw. nur innerhalb des Gebietes der Dampfdruckmessungen als fehlerhaft angesehen, so wird der gleiche Wert von $\Delta_1 i$

[1]) Näheres vgl. die ausführliche Diskussion der Messungsergebnisse in der ZS. f. phys. Chem.

erst bei einem erheblich größeren, etwa dem doppelten Fehler der Molwärmen erreicht.

In dem vorläufig nur durch eine Extrapolation zugänglichen Gebiet bei tiefen Temperaturen muß nun zweifellos mit einem erheblich größeren Fehler der Molwärmen gerechnet werden. In den Fällen, in denen die Extrapolation noch mit einiger Sicherheit ausführbar ist, soll ein Fehler der Molwärmen von durchschnittlich 10 Proz. angenommen werden, wo dies nicht der Fall ist, z. B. beim Methan, sind für verschiedene Extrapolationen der Molwärme zwei S-Werte berechnet worden, aus deren Differenz sich unmittelbar die ungefähre Größe des durch die Extrapolation bedingten mittleren Fehlers (im folgenden mit $\Delta_2 i$ bezeichnet) ergibt.

b) Fehler des Dampfdruckes wirken, da stets eine größere Anzahl von Messungen herangezogen wird, direkt nur sehr wenig auf den Mittelwert von i ein, sondern in erster Linie auf A_0 bzw. A, und hierdurch indirekt auf i. Da die zur Verfügung stehenden Dampfdruckmessungen z. T. recht heterogen und von ungleicher Genauigkeit sind, wäre es unrichtig, hier von vornherein eine durchschnittliche Fehlergröße anzunehmen. Es wurde daher in der Regel folgender Weg beschritten: Das eine Mal wurden sämtliche für die Berechnung in Frage kommenden Dampfdrucke (nach Möglichkeit unmittelbare Messungsergebnisse, keine ausgeglichenen Werte) benutzt, das andere Mal wurden zwei oder drei Werte (je einer bei höherer und tieferer Temperatur), die eine besonders große Abweichung zeigten, fortgelassen. Hierdurch erhält die durchschnittliche Neigung der Dampfdruckkurve und damit auch A_0 bzw. A einen etwas anderen Wert. Die dieser Änderung von A_0 entsprechende Änderung von i wird als deren mittlerer, durch Fehler der Dampfdruckmessungen bedingter Fehler angesehen und im folgenden mit $\Delta_3 i$ bezeichnet.

Liegen kalorimetrische Messungen der Verdampfungswärme A vor, so können dieselben, wie bereits erwähnt, zur Kontrolle der aus der Dampfdruckkurve erhaltenen Ergebnisse herangezogen werden und ermöglichen eventuell eine Herabminderung des Fehlers $\Delta_3 i$, sowie desjenigen Anteils von $\Delta_1 i$, der von dem Fehler der Molwärmen innerhalb des Gebietes der Dampfdruckmessungen herrührt. Zu diesem Zweck sind im folgenden die unmittelbar aus der Dampfdruckkurve gewonnenen A_0-Werte den mittels (14) aus den kalorimetrischen A-Werten berechneten A_0-Werten gegenübergestellt. Es zeigt sich hierbei, daß letztere nur in wenigen Fällen genau genug sind, um mit den aus der Dampfdruckkurve

erhaltenen Δ_0-Werten konkurrieren oder gar den Fehler $\Delta_3 i$ herabdrücken zu können.

5. Die Ergebnisse der von uns ausgeführten Berechnungen sind in der nachfolgenden Zusammenstellung enthalten. In die Tabellen sind außer Angaben über die verwendeten Einzelwerte des Dampfdruckes nur die Abweichungen Δ aufgenommen worden, die der Mittelwert von i gegenüber den Einzelwerten zeigt (dieselben stellen daher gleichzeitig die Differenz $\log p_{beob.} - \log p_{ber.}$ dar). Bei den Berechnungen stellte sich heraus, daß es abgesehen von Ausnahmefällen (H_2O) nicht angängig war, Dampfdrucke zu verwenden, die wesentlich kleiner als 1 mm Hg sind, da die Differenzen Δ sonst recht erhebliche Beträge annehmen. Offenbar ist die in diesem Gebiet erreichte Meßgenauigkeit kleiner, als man in der Regel bisher annahm. Da die Abweichungen vom nicht idealen Verhalten des Dampfes berücksichtigt wurden, konnten indessen Dampfdrucke bis zu etwa 760 mm hinauf unbedenklich benutzt werden, so daß trotz des Beiseitelassens der kleinsten Dampfdrucke immer noch ein recht beträchtliches Intervall für die Berechnung zur Verfügung stand.

a) Wasserstoff.

α) Tiefe Temperaturen. Die Integrationskonstante i ist kürzlich von Simon[1]) auf Grund eigener kalorimetrischer Messungen[2]) der Verdampfungswärme neu berechnet worden. Obgleich diese Messungen anscheinend einen ziemlich hohen Grad an Genauigkeit beanspruchen dürfen und die Berechnung von i unter Berücksichtigung der in Frage kommenden Korrektion exakt durchgeführt wurde, erwies es sich trotzdem nicht als überflüssig, dieselbe nach dem oben angegebenen Schema zu wiederholen, da hierdurch neben der kalorimetrisch gemessenen Verdampfungswärme auch die im gesamten Flüssigkeitsgebiete gemessenen Dampfdrucke Verwendung finden.

Molwärme des Kondensates nach Simon[1]).

Molwärme des Dampfes: $C_{p_0} = \frac{5}{2} R$, $C' = 0$.

Dampfdrucke: Nach Palazios Martinez und K. Onnes[3]). Da diese Messungen anscheinend mit besonderer Sorgfalt ausgeführt wurden, erschien es unzweckmäßig, außerdem noch ältere Messungen heranzuziehen.

---

[1]) ZS. f. Phys. **15**, 312, 1923.
[2]) Ebenda, S. 307.
[3]) Comm. Leiden Nr. 156b.

Korrektionen: Die Korrektionen fallen beim Wasserstoff erheblicher als sonst ins Gewicht (unter Atmosphärendruck hat der H_2-Dampf die etwa 14fache Dichte als bei 273°!) und müssen daher sorgfältig ermittelt werden. Da die Daniel Berthelotsche Gleichung sich gerade beim Wasserstoff weniger gut bewährt[1]), wurde nach Eucken und Bartels[2]) an Stelle von (3) gesetzt:

$$B' = \frac{1}{RT}\left(\frac{a'}{RT^{4/3}} - b\right). \qquad (3a)$$

Für eine Bestimmung der Größen a' und b kommen allein die von Kamerlingh Onnes und de Haas[3]) ausgeführten Messungen in Frage. Da die Genauigkeit derselben indessen nicht ausreicht, um beide Konstanten mit Sicherheit angeben zu können, wurde b einfach gleich dem Flüssigkeitsvolumen bei 20° gesetzt $\left(\frac{b}{R} = 0{,}346\right)$, so daß sich die beiden Größen nicht nur, wie sonst, annähernd, sondern exakt aufheben.

Dampfdrucke.

T	$\log p_{\text{beob.}}$	$\Delta \cdot 10^3$ $A_0 = 185{,}0$ cal $i = -1{,}082$
$14{,}63_6^0$	1,902	+ 2
$14{,}67_5$	1,912	+ 1
15,11	2,012	− 2
$16{,}48_1$	2,283	+ 1
$18{,}36_2$	2,600	+ 2
$19{,}65_3$	2,786	± 0
$20{,}03_5$	2,839	− 2
20,64	2,996	− 1

$\Delta_1 i < 0{,}01$, $\Delta_2 i < 0{,}01$.

Die Beobachtungen von K. Onnes und de Haas liefern dann für $\frac{a'}{R^2}$ den Wert 116,0[4]). Man erhält somit an Stelle von (8)

$$A = \frac{116}{T^{7/3}}.$$

---

[1]) Vgl. z. B. A. Eucken, Grundriß d. phys. Chem., 2. Aufl., S. 108, 1924; ferner Comm. Leiden Nr. 156a.

[2]) ZS. f. phys. Chem. 98, 78, 1921.

[3]) Comm. Leiden Nr. 127c.

[4]) Gegenüberstellung der beobachteten und nach (3a) berechneten Werte für B':

T	$B' \cdot 10^3$ beob.	$B' \cdot 10^3$ ber.
15,99	16,1	15,9
17,77	13,0	12,1
20,62	8,1	8,20

Die Ausdrücke für die einzelnen Korrektionen $\alpha, \beta, \gamma, \alpha', \beta'$ und γ' ändern sich hierdurch etwas gegenüber den oben angegebenen Gleichungen.

Mit den Werten $C = 9{,}06 \cdot 10^{-10}$ und $x = 6{,}92$ erhält man $\alpha = 1{,}41 \cdot 10^{-6} T^{3{,}59}$, $\beta = -7{,}17 \cdot 10^{-7} T^{3{,}59}$, $\gamma = 5{,}5 \cdot 10^{-9} T^{4{,}59}$, $\beta' = -1{,}175 \cdot 10^{-5} T^{4{,}59}$, $\gamma' = 1{,}27 \cdot 10^{-7} T^{5{,}59}$. (Bei 20° beträgt die Gesamtkorrektion für die Dampfdruckformel hiernach: $\alpha - \beta + \gamma = 0{,}037$.)

Verdampfungswärmen.

Beobachter	T	A	A_0
Simon[1])	14,8°	218,8	183,7
„	16,6	219,7	183,6
„	18,93	218,0	182,6
„	19,92	216,7	182,1
Keesom[2])	[15,4	228	192,4]
„	18,5	221,5	185,6
„	20,35	218,5	184,2
„	20,64	220,0	186,0

Während die namentlich bei höheren Temperaturen aus den Simonschen Messungen sich ergebenden A_0-Werte merklich kleiner sind als der aus der Dampfdruckkurve hervorgehende Wert $A_0 = 185{,}0$ cal, stimmen die Keesomschen mit demselben besser überein. Da sich aus der empirischen Interpolationsformel von Palazios und K. Onnes[3]) bei 20° mittels der exakten Clausius-Clapeyronschen Gleichung gleichfalls ein höherer Wert für A (219,9 cal) als die Simonschen ergibt, muß es als wahrscheinlich bezeichnet werden, daß letztere etwas zu klein ausgefallen sind. Um die Übereinstimmung herzustellen, ist es indessen nicht einmal erforderlich, die von Simon selbst angegebene Fehlergrenze seiner Messungen (1,1 cal) zu überschreiten, wenn man, wie Simon, der Berechnung die bei den tiefsten Temperaturen erhaltenen A-Werte zugrunde legt. Da einem Fehler der Verdampfungswärme von 1,1 cal ein Fehler für i von 0,02 entspricht, erhält man als wahrscheinlichstes

Endergebnis: $i_{atm} = -1{,}09 \pm 0{,}02$,
$A_0 = 184{,}5 \pm 1{,}1$ cal.

Obgleich sich dasselbe nur unwesentlich von dem Simons unterscheidet, ist es doch insofern prinzipiell nicht ohne Bedeutung, als der aus

[1]) ZS. f. Phys. **15**, 312, 1923.
[2]) Comm. Leiden Nr. 137e.
[3]) Ebenda Nr. 156b.

der Sackur-Tetrodeschen Formel hervorgehende Wert für i (— 1,13) nunmehr außerhalb des Bereichs des mittleren Fehlers fällt.

β) Hohe Temperaturen. Bei hohen Temperaturen treten die bei tiefer Temperatur inaktiven rotatorischen Freiheitsgrade in Wirksamkeit. Setzt man daher bei tiefer Temperatur, wie oben $C_{p_0} = 5/2\,R$, so tritt auf der rechten Seite der Gl. (1a) bei höherer Temperatur ein Glied

$$\Phi'_r = \frac{1}{4{,}571}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_r\,dT = -\frac{\int_0^T C_r\,dT}{4{,}571\,T} + S_r \qquad (17)$$

hinzu, in dem C_r die molekulare Rotationswärme bedeutet. Ist die Temperatur bereits so hoch, daß C_r nahezu den der klassischen Theorie entsprechenden Wert R besitzt, so ist es zweckmäßig, den Ausdruck (17) derart in zwei Teile zu zerlegen:

$$\frac{1}{4{,}571}\int_0^{T_1}\frac{dT}{T^2}\int_0^{T_1} C_r\,dT + \frac{1}{4{,}571}\int_{T_1}^{T}\frac{dT}{T^2}\left(\int_0^{T_1} C_r\,dT + \int_{T_1}^{T} R\,dT\right),$$

daß der zweite bei einer Temperatur T_1 beginnt, bei dem C_r bereits den klassischen Wert R erreicht hat.

Setzt man nun für die konstante Differenz $RT_1 - \int_0^{T_1} C_r\,dT$ zur Abkürzung die Bezeichnung ΔE_r, so erhält man

$$\frac{1}{4{,}571}\int_0^T\frac{dT}{T^2}\int_0^T C_r\,dT = \log T + \frac{\Delta E_r}{4{,}571\,T} + \frac{1}{4{,}571}\int_0^{T_1}\frac{dT}{T^2}\int_0^{T_1} C_r\,dT - \log T_1 - \frac{\Delta E_r}{4{,}571\,T_1}.$$

Man überzeugt sich leicht, daß die Summe der drei letzten Glieder von der speziellen Wahl von T_1 unabhängig ist, also eine Konstante darstellt, die zu der bei tiefen Temperaturen ermittelten Integrationskonstanten i einfach hinzutritt. Dieselbe sei im folgenden mit

$$i_r = \frac{S_{r\,0} - R}{4{,}571}$$

bezeichnet, ihre Größe wird, falls der Temperaturverlauf von C_r bekannt ist, am besten auf graphischem Wege aus Φ'_r ermittelt. Man findet auf diese Weise beim Wasserstoff, indem man $T_1 = 400$ oder 500^0 setzt:

$$i_r = -2{,}595 \pm 0{,}012.$$

Die Größe des Fehlers von i_r ergab sich durch die Auswertung zweier etwas verschiedener C_r-T-Kurven. Das eine Mal wurde für C_r ein Temperaturverlauf angenommen, bei dem nur die höheren bei 273° und Zimmertemperatur gemessenen Werte[1]) berücksichtigt wurden, das andere Mal wurde die Kurve durch den neuerdings von Trautz und Hebbel[2]) angegebenen tieferen Wert für C_r hindurchgeführt.

Stellt man, was allerdings nur in allererster Annäherung statthaft ist, C_r durch eine Planck-Einsteinsche Funktion dar, so erhält man einfach

$$i_r = -\log \Theta, \tag{18}$$

wenn Θ den Parameter der Planck-Einsteinschen Funktion, die sogenannte charakteristische Temperatur darstellt. Da beim Wasserstoff $\Theta \simeq 430$ zu setzen ist, erhält man, in naher Übereinstimmung mit der oben angegebenen Zahl $i_r = -2{,}635$.

Die beiden Glieder, die noch die variable Temperatur T enthalten, werden nun einfach zu den entsprechenden Gliedern der Formel (1) hinzugenommen, in der somit an Stelle von $5/2 \log T$ (bei tiefen Temperaturen) $7/2 \log T$ und an Stelle von A_0 (bei tiefer Temperatur) $A_0 - RT_1 + \int_0^{T_1} C_r dT = A_0'$ zu setzen ist[3]). Es bedeutet somit A_0' diejenige Verdampfungswärme bei $T = 0$, die unter Nichtberücksichtigung des Abfalls der Rotationswärme aus einer bei hoher Temperatur gemessenen Verdampfungswärme A errechnet wird. Man kann also die Substanz vollkommen so behandeln, als ob kein Abfall der Rotationswärme vorhanden wäre, indem man überall $C_{p_0} = 7/2\, R$ setzt, nur ist die bei tiefen Temperaturen ermittelte Integrationskonstante dann um den Betrag von i_r zu vermehren.

Ergebnis: $i_{\text{Atm}} = -1{,}09 \pm 0{,}02 + i_r = -3{,}685 \pm 0{,}03$.

b) Stickstoff.

Wärmeinhalt des Kondensats nach A. Eucken[4]), dessen Beobachtungen durch Keesom und K. Onnes[5]) im allgemeinen gut be-

---

[1]) Literatur in Landoldt-Börnsteins Tabellen, 5. Aufl., S. 1279.

[2]) Ann. d. Phys. **74**, 285, 1924.

[3]) Hätte für C_r die Planck-Einsteinsche Funktion Gültigkeit, so würde $RT_1 - \int_0^{T_1} C_r dT$ und daher $A_0 - A_0'$ den Wert $\frac{R\Theta}{2}$ besitzen.

[4]) Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 4, 1916.

[5]) Comm. Leiden Nr. 149.

stätigt werden. Nur zwischen 39 und 62° liegen die Messungen Keesoms und K. Onnes' um etwa 2 Proz. tiefer. Da kein Grund vorliegt, den Messungen der letzteren Autoren eine höhere Genauigkeit zuzuschreiben, wurde in dem fraglichen Temperaturgebiet die C_p-Kurve Euckens um 1 Proz. erniedrigt. Der Wärmeinhalt und das Entropieintegral zwischen 0° und dem Schmelzpuukt erfährt auf diese Weise eine Verminderung von etwa $^1/_2$ Proz. Dieses Beispiel lehrt, daß die für die Schätzung der Fehlergröße von i wichtige Annahme, der Fehler der von

Beobachter	T	$\log p_{\text{beob.}}$	$\Delta \cdot 10^3$	
			$A_0 = 1674$ $i = -0{,}050$	$A_0 = 1650$ $i = -0{,}117$
S.	57,00	1,3386	+ 1,5	—
C.	57,89	1,4594	—	+ 2
C.	59,95	1,6716	—	+ 2
S.	60,01	1,6609	+ 1,5	—
S.	62,02	1,8567	— 0,5	—
C.	63,23	1,9841	—	— 2
S.	63,25	1,9708	— 0,5	—
C.	64,51	2,0824	—	— 3
S.	66,93	2,2494	— 1,5	—
C.	68,40	2,3586	—	— 1
S.	70,97	2,5177	+ 1,5	—
C.	71,54	2,8582	—	+ 2
C.	74,83	2,7492	—	— 1
S.	75,86	2,8002	+ 1,5	—
C.	77,25	2,8762	—	+ 3

$\Delta_1 i = 0{,}03$, $\Delta_2 i = 0{,}03$, $[\Delta_3 i = 0{,}067]$.

Verdampfungswärmen.

Beobachter	T	$\Delta_{T\,\text{beob.}}$	Δ_0
Alt [1]	63,1	1445	1650
	68,1	1407	1647
	73,1	1368	1647
	77,5	1334	1654

Eucken bzw. von Eucken und Karwat gemessenen Molwärmen und daher auch der Entropie übersteige im gesamt gemessenen Temperaturgebiet nicht den Betrag von 1 Proz., annähernd richtig, jedenfalls nicht zu optimistisch ist. Die Extrapolation der gemessenen Molwärmen nach tiefen Temperaturen zu erfolgte durch eine auf die Molekel bezogene Debyesche Funktion mit der charakteristischen Temperatur $\Theta_M = 60$ [2]); die Integrale J und Φ wurden auf graphischem Wege neu ermittelt.

Molwärme des Dampfes: $C_{p_0} = \frac{7}{2} R$, $C' = 0$.

[1]) Ann. d. Phys. **19**, 739, 1906.

[2]) Näheres vgl. die Mitteilung in der ZS. f. phys. Chem.

Dampfdrucke nach H. v. Siemens[1]) (S.), dessen Temperaturangaben nach Holst[2]) korrigiert wurden, und P. C. Cath[3]) (C.). Beide Beobachtungsreihen zeigen einen glatten Verlauf, doch divergieren sie bei tiefen Temperaturen, so daß es notwendig ist, dieselben getrennt zu berechnen.

Korrektionen:

$$A' = 2 \cdot 10^4, \quad C = 1.555 \cdot 10^{-20}, \quad x = 10{,}5,$$
$$\alpha_{77{,}25} = 0{,}027, \quad \beta_{77{,}25} = -0{,}011.$$

Die kalorimetrische Verdampfungswärme A_0 stimmt somit recht genau mit der aus der Dampfdruckkurve Caths hervorgehenden überein, so daß unter Beiseitelassung des v. Siemensschen A_0-Wertes eine erhebliche Verkleinerung des Fehlers $\Delta_3 i$ eintritt.

Ergebnis: $i_{\text{Atm}} = -0{,}11 \pm 0{,}05$,
$A_0 = 1650$ cal.

c) Sauerstoff.

Wärmeinhalt des Kondensats nach Eucken[4]). J und Φ wurden unter Verwendung einer (auf die Molekel bezogenen) Debyefunktion mit $\Theta_M = 80$ neu berechnet; der Unterschied der Ergebnisse gegenüber den Zahlen der Miethingschen Tabelle[5]) ist nur geringfügig.

Molwärme des Dampfes: $C_{p_0} = \frac{7}{2} R$, $C' = 0$.

Dampfdrucke nach v. Siemens[1]) (S.), dessen Temperaturangaben nach Holst[6]) korrigiert wurden, Cath[7]) (C.), K. Onnes und Braak[8]) (K. u. B.), Henning[9]) (H.), Henning und Heuse[10]) (H. u. H.).

Korrektionen:

$$A' = 2{,}5 \cdot 10^4, \quad C = 8{,}04 \cdot 10^{-21}, \quad x = 10{,}28,$$
$$\alpha_{90{,}5} = 0{,}020, \quad \beta_{90{,}5} = -0{,}010.$$

Die Auswertung erfolgte nach Gleichuug (1 b) mit

$$C_{p_2} - C_{p_0} = 5{,}80 \text{ cal}$$

und

$$C' - i = 13{,}327 \; (= -2{,}417 - 1{,}058 - 11{,}131 + 2{,}790 + 2{,}881).$$

---

[1]) Ann. d. Phys. **42**, 871, 1913.
[2]) Comm. Leiden Nr. 148.
[3]) Ebenda Nr. 152 d.
[4]) Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 4, 1916.
[5]) Abhandlg. d. D. Bunsengesellschaft Nr. 9.
[6]) Comm. Leiden Nr. 148.
[7]) Ebenda Nr. 152 d.
[8]) Ebenda Nr. 107 a.
[9]) Ann. d. Phys. (4) **43**, 282, 1914.
[10]) ZS. f. Phys. **23**, 109, 1924.

Beobachter	T	$\log p_{beob.}$	$\Delta 10^3$	
			$A_0' = 2177$ $i = 0{,}539$	$A_0' = 2180$ $i = 0{,}548$
S.	57,40	0,4281	+ 1	− 1
S.	60,04	0,7396	− 4	[− 6]
C.	62,37	0,9818	+ 3	+ 1
C.	68,57	1,5576	− 2	− 3
C.	71,71	1,8062	− 3	− 3
S.	72,74	1,8791	+ 2	+ 2
C.	77,59	2,2099	− 1	− 1
S.	81,08	2,4202	+ 2	+ 3
K. u. B. . . .	86,56	2,7128	− 1	+ 1
H.	88,30	2,7971	− 2	± 0
H. u. H. . . .	90,08	2,8808	− 1	+ 1
H.	90,11	2,8798	+ 2	[+ 4]
C.	90,47	2,8957	− 2	± 0

$\Delta_1 i = 0{,}04$, $\Delta_2 i = 0{,}02$, $\Delta_3 i = 0{,}01$, $\Sigma \Delta i = 0{,}05$.

Verdampfungswärmen.

Beobachter	T	$A_{beob.}$	A_0'
Alt[1]	68,1	1777	2175
	73,1	1743	2174
	78,1	1710	2173
	83,1	1677	2173
	88,1	1644	2176
	90,2	1629	2178
Barschall[2] .	90,2	1642	2191
Eucken[3]. . .	etwa 92	1600	2163

Die kalorimetrischen A_0-Werte, namentlich diejenigen Alts, stimmen zwar zum Teil recht befriedigend mit den aus der Dampfdruckkurve erhaltenen überein. Sie lassen den kleineren A_0'-Wert als den wahrscheinlicheren erscheinen, doch sind die Beobachtungen bzw. die Korrektionen noch nicht genau genug, um eine Verkleinerung des allerdings hier bereits recht geringfügigen Fehlers $\Delta_3 i$ bewirken zu können.

Ergebnis: $i_{Atm.} = + 0{,}540 \pm 0{,}05$,
$A_0' = 2177$ cal.

[1]) Ann. d. Phys. **19**, 739, 1906.
[2]) ZS. f. Elektrochem. **17**, 345, 1911.
[3]) Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 4, 1916.

d) Chlor.

Wärmeinhalt des Kondensats nach Eucken und Karwat.

Molwärme des Dampfes: $C_{p_0} = \frac{7}{2} R$, $C' = \varphi\left(\frac{830}{T}\right)$[1], indem man, ebenso wie Wohl[2]), als wahrscheinlichsten Mittelwert der bisherigen Messungen bei 290° $C_{p_0} = 6{,}0$ cal und daher $C' = 1{,}04$ cal annimmt.

Dampfdrucke nach Henglein, v. Rosenberg und Muchlinski[3]) (H.), Pellaton[4]) (P.), Johnson und McIntosh[5]) (J.), Knietsch[6]) (K.). Die Meßfehler sind hier, beurteilt nach ihrer Streuung, selbst wenn man die Ergebnisse nur eines Beobachters zusammenfaßt, erheblich größer

Beobachter	T	$\log p_{\text{beob.}}$	$\Delta \cdot 10^3$		
			$A_0 = 7303$, $i = 1{,}609$	$A_0 = 7212$, $i = 1{,}511$	$A_0 = 7143$, $i = 1{,}442$
H.	146,6	− 0,5850	+ 59	[+ 97]	[+127]
H.	161,1	+ 0,4216	+ 6	+ 32	[+ 54]
P.	173,1	1,0934	− 46	− 28	− 12
J.	176,8	1,2175	− 26	− 11	+ 3
H.	177,6	1,2405	− 18	− 4	+ 9
P.	193,1	1,7781	− 18	− 12	− 5
H.	194,5	1,8089	− 22	− 17	− 10
J.	197,8	1,8814	+ 20	+ 23	[+ 28]
P.	198,1	1,9134	− 3	− 1	+ 4
J.	216,3	2,3813	+ 27	+ 21	+ 19
P.	218,1	2,4440	+ 7	+ 1	− 1
K.	218,1	2,4393	+ 12	+ 5	+ 2
K.	233,1	2,7482	+ 17	+ 6	± 0
P.	233,1	2,7745	− 9	− 21	[− 28]
J.	233,8	2,7723	+ 6	− 6	− 12

$\Delta_1 i = 0{,}06$, $\Delta_2 i = 0{,}08$, $\Delta_3 i \simeq 0{,}12$, $\Sigma \Delta i = 0{,}16$.

Verdampfungswärme.

Beobachter	T	$A_{T\,\text{beob.}}$	A_0
Knietsch[7])	251,1	4780	7495
Estreicher und Schnerr[8])	237,1	4380	6946

[1]) φ bedeutet die Planck-Einsteinsche Funktion für einen Freiheitsgrad gerechnet.

[2]) ZS. f. Elektrochem. **30**, 36, 1924.

[3]) ZS. f. Phys. **11**, 1, 1922.

[4]) Journ. chim. phys. **13**, 434, 1915.

[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1138, 1919.

[6]) Liebigs Ann. **259**, 124, 1890.

[7]) ZS. f. phys. Chem. **61**, 263, 1909.

[8]) Krakauer Anz. 1910, 345.

als bei der Mehrzahl der übrigen Substanzen. Größer noch als sonst ist insbesondere die Diskrepanz zwischen den Dampfdruckmessungen bei tiefen Temperaturen (unterhalb eines Millimeter Hg) und denen bei höheren Temperaturen.

Korrektionen:

$$A' = 3{,}3 \cdot 10^5, \quad C = 3{,}06 \cdot 10^{-28}, \quad x = 11{,}58,$$
$$\alpha_{234} = 0{,}011, \quad \beta_{234} = -0{,}0045.$$

Die nach der Dampfdruckkurve in Frage kommenden Werte von A_0 liegen zwischen denjenigen, die sich aus den offenbar wenig genauen kalorimetrischen Messungen ergeben; letztere haben daher für die Bestimmung von i bzw. eine Beurteilung der Fehlergrenzen keine Bedeutung.

Ergebnis:
$$i_{\text{Atm.}} = +1{,}51 \pm 0{,}16,$$
$$A_0 = 7220 \text{ cal}.$$

e) Jod.

Wärmeinhalt des Kondensats nach F. Lange[1]), dessen für J und Φ ermittelte Werte unverändert benutzt wurden.

Molwärme des Dampfes. Nach den von Strecker und Stevens ausgeführten C_p/C_v-Messungen würde der Joddampf nahezu die gleiche

Beobachter	T	$\log p_{\text{beob.}}$	$\Delta \cdot 10^3$	
			$A_0' = 15420$, $i' = 0{,}570$	$A_0 = 15450$, $i' = 0{,}590$
B.	273,1	−1,5229	+7	+3
B.	288,1	−0,8827	−8	[−11]
B.	303,1	−0,3288	±0	−2
B.	313,1	+0,0107	+3	+1
B. u. B. u. G. .	323,1	0,3332	+3	+2
B. u. G.	333,1	0,6319	±0	±0
B. u. G.	343,1	0,9136	+7	[+7]
S.	343,1	0,9216	−4	−3
B. u. G.	353,1	1,1787	−1	±0
R.	358,1	1,3010	+3	+4
R. u. G. . . .	363,1	1,4278	−1	±0
S.	363,1	1,4317	−6	−4
R.	365,3	1,4771	+2	[+4]
S.	383,1	1,8873	−2	±0

$$\Delta_1 i = 0{,}06, \quad \Delta_2 i < 0{,}01, \quad \Delta_3 i = 0{,}02.$$

[1]) ZS. f. phys. Chem. **110**, 343, 1924.

Molwärme besitzen wie Chlor. Es ist indessen in hohem Maße wahrscheinlich, daß die Frequenz der Atome in der J-Molekel erheblich kleiner ist als die der Cl-Atome in der Cl_2-Molekel, da einerseits die Dissoziationswärme der J_2-Molekel kleiner, andererseits die Atommasse größer als beim Chlor ist[1]). Ehe neue exakte Messungen vorliegen, ist zwar eine exakte Berechnung der Integrationskonstante i nicht möglich, indessen kann man unter der Annahme, daß die Frequenz der Atome in der J_2-Molekel mindestens doppelt so klein wie beim Cl_2 sei, eine (vorläufige) Berechnung in der Weise durchführen, daß man die Schwingungen von 273° an als annähernd voll erregt ansieht, daß man also einfach setzt:

$$C_{p_0} = \tfrac{9}{2} R, \quad C' = 0.$$

Dampfdrucke nach Baxter und Goose[2]) (B. u. G.) (zwischen 50 und 95° C), Baxter, Hickey und Holmes[3]) (B.) (zwischen 0 und 50° C). In den von diesen Autoren festgelegten Kurvenverlauf passen einige ältere Ergebnisse Stelzners und Niederschultes[4]) (S.) sowie Ramsays und Youngs[5]) (R.) gut hinein, die daher Verwendung finden können, ohne allerdings zur Steigerung der Genauigkeit wesentlich beizutragen. Da die Schmelzwärme nicht bekannt ist, kommen die Dampfdrucke oberhalb des Schmelzpunktes für die Berechnung nicht in Frage.

Korrektionen sind bis zur Temperatur 383° kleiner als 0,001.

Ergebnis: $$i_{\text{Atm.}} = +0{,}580 \pm 0{,}07,$$
$$A_0' = 15435 \text{ cal.}$$

Es sei nochmals hervorgehoben, daß dieses Ergebnis nur dann zutreffend und von der Schwingungsfrequenz der Jodatome unabhängig ist, wenn die charakteristische Temperatur Θ der Schwingung kleiner als etwa 450° ist. Verwendet man den Wert $\Theta = 350°$[6]), so ergibt sich nach den Ausführungen der S. 14:

$$i_{\text{Atm.}} = i' + \log \Theta = 0{,}580 + 2{,}544 = 3{,}124 \pm 0{,}07,$$
$$A_0 = A_0' + \frac{R \cdot 350}{2} = 15435 + 340 = 15780 \text{ cal.}$$

---

[1]) Näheres vgl. Ziffer 2 der nächstfolgenden Abhandlung.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1061, 1915.
[3]) Ebenda **29**, 127, 1907.
[4]) Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 159, 1905.
[5]) Journ. Chem. Soc. **49**, 453, 1886.
[6]) Näheres vgl. Ziffer 2 der nachstehenden Abhandlung.

f) Stickoxyd.

Wärmeinhalt des Kondensats nach Eucken und Karwat.
Molwärme des Dampfes: $C_{p_0} = \frac{7}{2}R$, $C' = 0$.

Dampfdrucke nach Goldschmidt[1]) **(G.), Henglein und Hedwig Krüger**[2]) **(H.). Die Messungen Mündels**[3]) **sind zwar annähernd (auf etwa 5 Proz.) richtig, doch reicht ihre Genauigkeit für den vorliegenden Zweck nicht aus.**

Korrektionen:

$$A' = 3{,}7 \cdot 10^4, \quad C = 8{,}3 \cdot 10^{-32}, \quad x = 14{,}9,$$
$$\alpha_{124{,}6} = 0{,}0131, \quad \beta_{124{,}6} = -0{,}003.$$

Ergebnis: $i_{\text{Atm.}} = +0{,}52 \pm 0{,}06$,
$A_0 = 3715$ cal.

Beobachter	T	$\log p_{\text{beob.}}$	$\Delta \cdot 10^3$		
			$A_0 = 3725$, $i = +0{,}540$	$A_0 = 3715$, $i = +0{,}520$	$A_0 = 3695$, $i = +0{,}480$
G.	94,52	0,9859	+ 1	− 2	[− 8]
G.	99,26	1,4033	+ 6	+ 4	± 0
G.	104,20	1,8077	+ 3	+ 2	± 0
H.	104,3	1,8287	− 9	[− 10]	[− 12]
G.	107,01	2,0216	± 0	± 0	± 0
G.	109,10	2,1746	− 3	− 3	− 3
G.	110,55	2,2695	+ 2	+ 2	+ 3
G.	112,15	2,3617	− 1	± 0	+ 1
H.	113,9	2,4633	− 1	− 1	+ 1
G.	113,94	2,4672	− 6	− 5	− 3
G.	118,23	2,6948	− 4	− 2	+ 1
H.	121,4	2,8355	+ 4	+ 6	[+ 10]
H.	124,6	2,9775	+ 11	[+ 14]	[+ 19]

$\Delta_1 i = 0{,}03$, $\Delta_2 i = 0{,}015$, $\Delta_3 i = 0{,}04$, $\Sigma \Delta i = 0{,}06$.

g) Kohlenoxyd.

Wärmeinhalt des Kondensats nach Eucken[4]). J **und** Φ **wurden unter der Annahme, daß für die tiefen Temperaturen das Molekül mit** $\Theta_M = 90$ **schwinge, neu berechnet, indessen ergab sich nur ein geringfügiger Unterschied gegenüber den von H. Miething tabellierten Werten.**

Molwärme des Dampfes: $C_{p_0} = \frac{7}{2}R$, $C' = 0$.

[1]) ZS. f. Phys. **20**, 159, 1923.
[2]) ZS. f. anorg. Chem. **130**, 181, 1923.
[3]) ZS. f. phys. Chem. **85**, 4, 1913.
[4]) Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 4, 1916.

Dampfdrucke. Für die Berechnung kommen nur Beobachtungen von Baly und Donnan[1]) in Frage, die gelegentlich der Bestimmung der Oberflächenenergie einiger verflüssigter Gase nebenbei angestellt waren. Leider sind nur die ausgeglichenen Werte mitgeteilt, so daß von vornherein kleine Differenzen Δ zu erwarten sind, die indessen keinen Rückschluß auf die Fehlergröße gestatten.

Korrektionen:

$$A' = 2{,}0 \cdot 10^4, \quad C = 7{,}2 \cdot 10^{20}, \quad x = 10{,}0,$$
$$\alpha_{88} = 0{,}038, \quad \beta_{88} = -0{,}017.$$

Die Auswertung erfolgte nach Formel (1 b) mit

$$C_{p_2} - C_{p_0} = 7{,}51 \text{ cal}$$

und

$$C' - i = 15{,}690 \; (= -2{,}680 - 0{,}995 + 13{,}318 + 3{,}166 + 2{,}881).$$

T	$\log p_{\text{ausgegl.}}$	$\Delta \cdot 10^3$ $A'_0 = 2060$ $i = -0{,}078$
68°	2,0580	+ 1
72	2,3319	− 1
74	2,4574	− 1
80	2,7893	± 0
84	2,9821	+ 1
88	3,1553	− 1

$$\Delta_1 i = 0{,}045, \quad \Delta_2 i = 0{,}05, \quad \Delta_3 i \; ?$$

Verdampfungswärme.

Beobachter	T	$A_{\text{beob.}}$	A'_0
Eucken[2])	etwa 83,5°	1414 ± 7	2073 ± 7

Die Übereinstimmung zwischen den beiden A'_0-Werten ist recht befriedigend; der Unterschied von 13 cal entspricht einer Fehlergröße von $\Delta_3 i = 0{,}04$. Der Hauptfehler rührt danach in diesem Falle zweifellos von der Unsicherheit des Wärmeinhalts her. Unter Berücksichtigung des kalorimetrisch erhaltenen A_0-Wertes erhält man als

Endergebnis: $i_{\text{Atm.}} = -0{,}05 \pm 0{,}08,$
$A'_0 = 2070$ cal.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **81**, 907, 1902.
[2]) Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 4, 1916.

h) Chlorwasserstoff.

Wärmeinhalt des Kondensats nach Eucken und Karwat, Molwärme des Dampfes: $C_{p_0} = \frac{7}{2} R$, $C' = 0$.

Dampfdrucke nach Karwat[1]) (K.) sowie nach F. Henning und Stock[2])(H.); die neuerdings von Henglein und R. Roth[3]) veröffentlichten Messungen erstrecken sich zwar bis zu tieferen Temperaturen als die Messungen Karwats, doch zeigen sie eine erheblich größere Streuung, so daß ihre Verwendung keine Genauigkeitssteigerung mit sich bringt. Im Durchschnitt sind sie mit dem benutzten A_0- und i-Werten gut vereinbar.

Korrektionen:

$$A' = 1{,}8 \cdot 10^5, \quad C = 2{,}924 \cdot 10^{-27}, \quad x = 11{,}67,$$
$$\alpha_{186} = 0{,}014, \quad \beta_{186} = -0{,}005.$$

Beobachter	T	$\log p_{beob.}$	$\Delta \cdot 10^3$	
			$A_0 = 4924$, $i = -0{,}256$	$A_0 = 4914$, $i = -0{,}269$
K.	135,55	0,9039	+ 3	+ 1
K.	136,84	0,9796	− 2	[− 4]
K.	147,62	1,5253	+ 0,5	± 0
K.	148,91	1,5851	+ 0,5	± 0
K.	155,31	1,8642	+ 1	+ 1
H.	155,55	1,8785	− 4	− 4
K.	157,02	1,9351	+ 1	+ 1
K.	158,97	2,0157	+ 2	+ 2
H.	164,35	2,2022	− 3	− 2
H.	172,63	2,4623	− 1	± 0
H.	182,48	2,7368	+ 1	[+ 3]
H.	185,98	2,8287	− 1	+ 1

$\Delta_1 i = 0{,}03$, $\Delta_2 i = 0{,}02$, $\Delta_3 i = 0{,}015$, $\Sigma \Delta i = 0{,}04$.

Verdampfungswärmen.

Beobachter	T	A_{beob}	A_0
Estreicher und Schnerr[4]) . . .	188,7	3600	4634
Elliot und Intosh[5])	190	3560	4609

[1]) ZS. f. phys. Chem. 1924.
[2]) ZS. f. Phys. **4**, 226, 1921.
[3]) Ebenda **18**, 64. 1923.
[4]) Krakauer Anzeiger 1910, 345.
[5]) Journ. phys. Chem. **12**, 163, 1908.

Obgleich die beobachteten Verdampfungswärmen einigermaßen untereinander übereinstimmen, ist die Abweichung von dem aus der Dampfdruckkurve erhaltenen A_0-Wert so beträchtlich, daß sie keine Berücksichtigung finden können.

Ergebnis: $i_{\text{Atm.}} = -0{,}263 \pm 0{,}04$,
$A_0 = 4910$ cal.

i) Bromwasserstoff.

Wärmeinhalt des Kondensats nach Eucken und Karwat.
Molwärme des Dampfes: $C_{p_0} = \frac{7}{2}R$, $C' = 0$.

Dampfdrucke nach Henglein und Roth[1]). Die Streuungen der Messungen sind hier geringer als beim HCl. Die Messungen von Steele und Mc Intosh zeigen erhebliche einseitige Abweichungen, aus denen hervorzugehen scheint, daß der verwendete HBr durch schwerer kondensierbare Gase verunreinigt war. Dieselben fanden daher keine Berücksichtigung.

Korrektionen:

$A' = 2{,}4 \cdot 10^5$, $C = 1{,}22 \cdot 10^{-28}$, $x = 12{,}06$,
$\alpha_{209} = 0{,}018$, $\beta_{209} = -0{,}006$.

T	$\log p_{\text{beob.}}$	$\Delta \cdot 10^3$	
		$A_0 = 5635$, $i = +0{,}526$	$A_0 = 5645$, $i = +0{,}537$
144,1	0,6037	− 4	[− 8]
148,7	0,8420	+ 3	± 0
156,0	1,2042	+ 3	± 0
157,0	1,2467	+ 5	+ 2
161,2	1,4503	− 8	[− 10]
177,6	2,0952	− 4	− 5
187,3	2,4081	+ 4	+ 4
194,5	2,6030	+ 1	+ 2
208,7	2,9395	− 3	− 2

$\Delta_1 i = 0{,}04$, $\Delta_2 i = 0{,}05$, $\Delta_3 i = 0{,}030$, $\Sigma \Delta i = 0{,}07$.

Verdampfungswärme.

Beobachter	T	$A_{\text{beob.}}$	$A_{0\text{ber.}}$
Elliot und Mc Intosh[2])	190°	4180	5420
Estreicher und Schnerr[3]) . . .	303°	3940	5317

[1]) ZS. f. Phys. **18**, 64, 1923.
[2]) Journ. phys. Chem. **12**, 163, 1908.
[3]) Krakauer Anzeiger 1910, 345.

Ebenso wie beim HCl sind die kalorimetrisch bestimmten Verdampfungswärmen erheblich zu klein.

Ergebnis: $i_{\text{Atm.}} = +0{,}53 \pm 0{,}07$,
$A_0 = 5640$ cal.

k) Jodwasserstoff.

Molwärmen des Kondensats nach Eucken und Karwat.

Molwärmen des Dampfes: $C_{p_0} = \frac{7}{2}R$; $C' = 0$.

Dampfdrucke nach Henglein und Roth[1]) (H.), Steele und McIntosh[2]) (St. I.), Drozdowski und Pietrzak[3]) (D.), Steele und Bagster[4]) (St. B.). Faßt man sämtliche Beobachtungen, einschließlich der älteren, von Steele und McIntosh herrührenden, zusammen, so

Beobachter	T	$\log p_{\text{beob.}}$	$\Delta \cdot 10^3$		
			$A_0 = 6300$ $i = 0{,}844$	$A_0 = 6300$ $i = 0{,}905$	$A_0 = 6375$ $i = 0{,}977$
R.	177,7	1,2724	—	− 31	[− 39]
R.	194,7	1,8325	—	+ 20	+ 12
St. I. . . .	195,2	1,8692	—	+ 3	− 8
St. I. . . .	199,6	1,9638	− 12	—	—
St. I. . . .	204,7	2,1004	+ 9	—	—
R.	208,3	2,2095	+ 5	—	—
St. I. . . .	213,6	2,3503	− 8	—	—
St. I. . . .	218,3	2,4814	+ 2	—	—
D.	222,3	2,6405	—	± 0	± 0
St. B. . . .	223,9	2,6532	—	+ 20	[+ 23]
St. I. . . .	225,4	2,6415	± 0	—	—
St. B. . . .	230,1	2,8048	—	− 3	− 2
St. B. . . .	233,6	2,8710	—	− 3	− 1
St. I. . . .	237,3	2,8859	+ 1	—	—
D.	240,4	2,9881	—	− 1	± 0

$\Delta_1 i = 0{,}06$, $\Delta_2 i = 0{,}12$, $\Delta_3 i = 0{,}08$, $\Sigma \Delta i = 0{,}15$.

Verdampfungswärmen.

Beobachter	T	$A_{\text{beob.}}$	A_0
Elliot und McIntosh[5])	234	4480	5843
Estreicher u. Schnerr[6])	236	4340	5723

[1]) ZS. f. Phys. **18**, 64, 1923.
[2]) ZS. f. phys. Chem. **55**, 136, 1906.
[3]) Krak. Anz. 1913, S. 219.
[4]) Journ. chem. soc. **97**, 2607, 1911.
[5]) Journ. phys. Chem. **12**, 163, 1908.
[6]) Krak. Anz. 1910, S. 345.

zeigen dieselben eine ungewöhnlich große Streuung. Etwas günstiger gestaltet sich das Bild, wenn man einmal die Steele und McIntoshschen Messungen (unter Hinzunahme eines Wertes von Roth), das andere Mal sämtliche neueren Messungen zusammenfaßt (in die letzte Reihe paßt auch der tiefste von Steele und McIntosh gemessene Wert hinein).

Korrektionen:

$$A' = 3 \cdot 10^5, \quad C = 3{,}184 \cdot 10^{-29}, \quad x + 12{,}0.$$
$$\alpha_{240} = 0{,}0154, \quad \beta_{240} = -0{,}005.$$

Ebenso wie bei den beiden anderen Halogenwasserstoffen erweisen sich auch hier die kalorimetrisch erhaltenen Verdampfungswärmen mit den aus der Dampfdruckkurve hervorgehenden als unvereinbar.

Ergebnis: $i_{\text{Atm.}} = +0{,}90 \pm 0{,}15$,
$A_0 = 6300$ cal.

1) Wasser.

Zwar liegen hier kalorimetrische Messungen der Verdampfungswärmen bis zu einem Gebiet hinab vor, in dem die Abweichungen des Dampfes vom idealen Gaszustand relativ klein sind, so daß in vorliegendem Falle an sich eine Berechnung von i mittels Gl. (1) angebracht wäre. Da die kalorimetrischen Ergebnisse der verschiedenen Autoren aber gerade bei tiefen Temperaturen z. B. etwas voneinander abweichen, schien eine Verwendung des normalen Rechenschemas auch hier zweckmäßig.

Molwärme des Kondensats: Es wurde die auf Messungen Nernsts und Pollitzers beruhende Tabelle H. Miethings verwandt.

Beobachter	T	$\log p_{\text{beob.}}$	$\Delta \cdot 10^3$ $A_0 = 11325$ $i = -1{,}937$
W.	187,10	0,1538 — 4	+ 8
	193,32	0,6170 — 4	+ 4
	199,55	0,0512 — 3	+ 1
	205,36	0,4314 — 3	± 0
	217,12	0,1399 — 2	— 4
	222,54	0,4393 — 2	— 1
	223,0	0,4624 — 2	± 0
R.	[233,1	0,9685 — 2	+ 13]
	[243,1	0,4472 — 1	+ 7]
	253,1 bis 323,1	0,8876 bis 1,9662	+ 0

$\Delta_1 i = 0{,}02$, $\Delta_2 i = 0{,}01$, $\Delta_3 i < 0{,}01$, $\Sigma \Delta i = 0{,}025$.

Verdampfungswärmen.

Beobachter [1])	T	$A_{beob.}$	A_0
Smith 1911	293,1	10 545	11 325
Griffith 1895	303,1	10 426	[11 305]
Henning 1919		10 446	11 325
Griffith	313,1	10 324	[11 302]
Henning		10 351	11 329
Smith		10 342	11 320
Griffith	323,1	10 207	[11 284]
Henning		10 252	11 329
Henning	333,1	10 151	11 331
	353,1	9 939	11 327
Joly 1905	373,1	9 709	[11 311]
Henning		9 713	[11 315]
Smith		9 738	[11 340]
Mathews 1917 . . .		9 711	[11 313]
Carlton Sutton 1917		9 709	[11 311]

Molwärme des Dampfes: $C_{p_0} = \frac{5}{2}R$, $C' = \varphi\left(\frac{2300}{T}\right)$. Der Anstieg der Molwärme über den gaskinetischen Wert fällt für die Berechnung der Dampfdruckkurven bis 323,1° noch nicht ins Gewicht.

Dampfdrucke: Zur Verwendung gelangten in erster Linie die an der Phys.-Technischen Reichsanstalt (R.) veröffentlichte Dampfdrucktabelle [2]), ferner bei tiefen Temperaturen Messungen von Sophus Weber [3]) (W.). Während die ersteren von $-30°$ C abwärts merkliche Abweichungen von dem thermodynamisch zu erwartenden Kurvenverlauf zeigen, passen sich letztere demselben noch bis zu erheblich tieferen Temperaturen ausgezeichnet an.

Korrektionen:

$$A' = 6 \cdot 10^5, \quad C = 1{,}52 \cdot 10^{-42}, \quad x = 16{,}3.$$
$$\alpha_{323} = 0{,}0012, \quad \beta_{323} = -0{,}0002.$$

Wie kaum anders zu erwarten war, ist die Übereinstimmung des aus der Dampfdruckkurve hervorgehenden A_0-Wertes mit den neueren kalorimetrischen Messungen bei den tieferen Temperaturen sehr weitgehend (bei 373° reichen die einfachen, auf S. 5 und 6 angegebenen Korrektionsformeln nicht mehr völlig aus, was in Anbetracht der Doppelmolekülbildung des Wasserdampfes nicht verwunderlich ist). Ein merklicher Fehler des i-Wertes kann daher nur durch die Molwärme

[1]) Literatur in Landolt-Börnsteins Tabellen, 5. Aufl., S. 1478.
[2]) Holborn, Scheel und Henning, Wärmetabellen. Braunschweig 1919.
[3]) Comm. Leiden Nr. 150a.

des Eises bedingt sein, der wie auch sonst ein mittlerer Fehler von 1 Proz. zugeschrieben wird.

Ergebnis: $i_{\text{Atm.}} = -1{,}935 \pm 0{,}025$,
$\Delta_0 = 11\,325$ cal.

m) Kohlensäure.

Molwärme des Kondensats nach A. Eucken[1]). Die in den Miethingschen Tabellen angegebenen Werte wurden zwischen 100 und 190°, einem Gebiet, in dem keine Messungen vorliegen, um durchschnittlich 3 Proz. erhöht, so daß sich J bei 190° um etwa 2 Proz., Φ um etwa 1 Proz., S bei 170° um etwa 1,5 Proz. erhöht. Das Beispiel lehrt, daß für eine genaue Ermittlung von i eine Messung des gesamten Verlaufs von C_p ohne größere Unterbrechungsstellen unentbehrlich ist.

Molwärme des Dampfes: $C_{p_0} = \frac{7}{2} R$. Wie sich zeigen läßt[2]), ist diese Festsetzung, d. h. die Annahme einer völlig gestreckten Gestalt des CO_2-Moleküls, erforderlich, falls man einen der Größenordnung nach plausiblen Wert sowohl für i als auch für das Trägheitsmoment der Molekel erhalten will. Auf Grund von Beobachtungen im ultraroten Spektralgebiet, also auf einem völlig anderen Wege, gelangte Barker[3]) nahezu gleichzeitig ebenfalls zu der Auffassung, daß die Kohlensäuremolekel völlig gestreckt sei.

$$C' = 2\,\varphi\left(\frac{900}{T}\right) + 2\,\varphi\left(\frac{3400}{T}\right).$$

Während der früher[4]) verwandte Θ-Wert von 960° genau einer ultraroten Absorptionsbande entspricht, läßt sich mit $\Theta = 900°$ eine bessere Wiedergabe der beobachteten Molwärmen, namentlich bei tiefer Temperatur erzielen.

Dampfdrucke nach K. Onnes und S. Weber[5]) (K. O. u. W.), H. v. Siemens[6]) (S.), Henning und Stock[7]) (H. u. S.), Henning[8]) (H.). Unterhalb von 120° lassen sich die Messungen von K. Onnes und Weber unter Verwendung von Gl. (1) nicht mehr mit den bei höherer Temperatur

---

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 4, 1916.
[2]) ZS. f. phys. Chem. **100**, 159, 1922.
[3]) Astrophys. Journ. **55**, 391, 1922.
[4]) ZS. f. phys. Chem. **100**, 159, 1922.
[5]) Comm. Leiden Nr. 137 b und c.
[6]) Ann. d. Phys. **42**, 871, 1913.
[7]) ZS. f. Phys. **4**, 226, 1921.
[8]) Ann. d. Phys. **42**, 287, 1914.

ausgeführten Messungen in Einklang bringen und mußten daher beiseite gelassen werden [1]).

Korrektionen:

$$A' = 2 \cdot 10^5, \quad C = 1{,}07 \cdot 10^{-40}, \quad x = 17{,}49.$$

$$\alpha_{194{,}6} = 0{,}016, \quad \beta_{194{,}6} = -0{,}0034.$$

Beobachter	T	$\log p_{beob.}$	$\Delta \cdot 10^3$	
			$A_0 = 6308$, $i = 0{,}903$	$A_0 = 6318$, $i = 0{,}915$
K. O. u. W.	124,82	0,945 — 2	— 1	[— 4]
	127,65	0,189 — 1	+ 4	+ 1
	134,40	0,732 — 1	+ 4	+ 2
	138,42	0,031	+ 4	+ 2
S.	145,89	0,544	+ 2	+ 1
	155,32	1,117	— 1	— 1
	163,36	1,553	— 2	— 2
	164,37	1,603	— 2	— 2
H. u. S.	170,14	1,884	— 3	— 2
	177,18	2,201	— 5	— 3
	185,19	2,530	— 1	+ 1
H.	192,33	2,800	± 0	+ 2
H. u. S.	193,05	2,826	± 0	+ 2
H.	194,00	2,845	+ 2	[+ 4]

$$\Delta_1 i = 0{,}05, \quad \Delta_2 i = 0{,}01, \quad \Delta_3 i = 0{,}012, \quad \Sigma \Delta i = 0{,}06.$$

Der Hauptfehler rührt in diesem Falle von der Unsicherheit der Molwärmen zwischen 90 und 190° her.

Ergebnis: $i_{Atm.} = + 0{,}91 \pm 0{,}06$,
$A_0 = 6313$ cal.

n) Ammoniak.

Molwärmen des Kondensats nach Eucken und Karwart.

Molwärmen des Dampfes: $C_{p_0} = \frac{8}{2} R$, $C' = 0$. Daß die Molwärme bei etwa — 50° C den für mehratomige Molekeln gültigen gaskinetischen Grenzwert $\frac{8}{2} R$ tatsächlich erreicht, und daß daher C' bis zum Siedepunkt unter Atmosphärendruck für die Berechnung nicht mehr ins Gewicht fällt, geht aus neueren Messungen von Osborne, Stimson, Sligh und Cragoe [2]) mit voller Sicherheit hervor.

---

[1]) Bei einer früheren zu dem Werte $i = + 0{,}8$ führenden Berechnung (ZS. f. phys. Chem. **100**, 159, 1922) waren an Stelle der jetzt benutzten höheren Dampfdrucke, die eine Korrektion erfordern, die nunmehr beiseite gelassenen Beobachtungen von K. Onnes und S. Weber unterhalb 120° berücksichtigt worden.

[2]) Refr. Eng. **10**, 145, 1923; Phys. Ber. **5**, 271, 1924.

Beobachter des Dampfdruckes: E. Karwat[1]) (K.), Henning und Stock[2]) (H.) und Cragoe, Meyers und Taylor[3]) (C.). Die bei den tiefsten Temperaturen ausgeführten Messungen Mündels[4]) sind nicht verwendbar; ein von Mündel bei 193,55° gemessener Wert fällt nahe mit einem Werte Hennings zusammen.

Korrektionen:

$$A' = 2{,}8 \cdot 10^5, \quad C = 8{,}3 \cdot 10^{-30}, \quad x = 13{,}44.$$

$$\alpha_{238} = 0{,}0097, \quad \beta_{238} = -0{,}0031.$$

Beobachter	T	$\log p_{beob.}$	$\Delta \cdot 10^3$		
			$A_0 = 7138$ $i = -1{,}382$	$A_0 = 7118$ $i = -1{,}404$	$A_0 = 7060$ [5]) $i = -1{,}474$
K.	169,49	+ 0,3766	+ 9	+ 5	± 0
	171,52	0,4900	+ 4	± 0	− 3
	173,61	0,5933	− 8	[− 11]	[− 14]
	178,97	0,8943	+ 6	+ 3,0	+ 2
	183,79	1,1303	± 0	− 2	− 1
	186,99	1,2817	− 2	− 3	− 2
H.	193,45	1,5751	− 2	− 2	+ 1
	203,77	1,9360	− 4	− 3	± 0
	215,05	2,2716	− 3	− 1	− 1
	226,04	2,5617	− 3	± 0	− 2
C.	234,21	2,7572	+ 6	[+ 9]	[+ 7]
H.	236,94	2,8189	± 0	+ 3	± 0
H.	238,00	2,8428	+ 2	+ 5	+ 2

$$\Delta_1 i = 0{,}040, \quad \Delta_2 i = 0{,}003, \quad \Delta_3 i = 0{,}022, \quad \Sigma \Delta i = 0{,}06.$$

Verdampfungswärmen.

Beobachter	T	$A_{beob.}$	A_0
Osborne und van Dusen[6])	223	5750	7131
	233	5643	7123
	243	5525	7123
	253	5400	7118

Auffallend ist, daß bei der normalen Berechnung eine gewisse, zwar wohl noch innerhalb der Beobachtungsfehler liegende Regelmäßigkeit der Differenzen Δ hervortritt, indem dieselben bei hohen und tiefen Temperaturen vorwiegend positiv, bei mittleren Temperaturen dagegen negativ sind.

[1]) ZS. f. phys. Chem. 1924.
[2]) ZS. f. Phys. **4**, 226, 1921.
[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 206, 1920.
[4]) ZS. f. phys. Chem. **85**, 4, 1913.
[5]) Unter Annahme einer um 100 cal verkleinerten Schmelzwärme berechnet.
[6]) Bull. Bur. of Stand. **14**, 439, 1918.

Wie die letzte Spalte zeigt, kann man eine bessere Verteilung der Differenzen erzielen, wenn man einen um 100 cal kleineren Wert der Schmelzwärme annimmt. Die kalorimetrischen Messungsergebnisse lassen es indessen als außerordentlich unwahrscheinlich erscheinen, daß die Schmelzwärme derart fehlerhaft sei.

Die aus den kalorimetrischen Messungen sich ergebenden Werte von A_0 fallen vollkommen in den auf Grund der Dampfdruckmessungen möglichen Fehlerbereich hinein, falls man die kalorimetrisch gemessene Schmelzwärme als richtig und die Regelmäßigkeit der Differenzen in der fünften und sechsten Spalte der Dampfdrucktabelle als durch Versuchsfehler des Dampfdruckes bedingt ansieht. Dagegen ergäbe sich aus den kalorimetrischen, in vorliegendem Falle angeblich auf 1 Prom. genau gemessenen Verdampfungswärmen durch eine Erniedrigung der Schmelzwärme von 100 cal ein etwa um 40 cal zu niedriger Wert für A_0.

Es kann daher den Werten $A_0 = 7060$ und $i = -1{,}474$ nur ein relativ geringes Gewicht beigemessen werden.

Ergebnis: $i_{\text{Atm.}} = -1{,}415 \pm 0{,}06$,
$A_0 = 7120$ cal.

o) Methan.

Molwärme des Kondensats: Eucken und Karwat. Die Extrapolation nach tiefen Temperaturen wurde mittels einer (auf die Molekel bezogenen) Debyefunktion mit der charakteristischen Temperatur $\Theta_M = 85$ vorgenommen.

Molwärme des Dampfes: $C_{p_0} = \frac{5}{2}R$, $C' = 0$. Russel W. Miller[1]) findet zwar unterhalb 200° einen merklichen Abfall von C_p unter $\frac{5}{2}R$, doch ist diese Beobachtung einerseits vom theoretischen Standpunkt aus durchaus problematisch, andererseits widerspricht sie sowohl den von Scheel und Heuse oberhalb 200° direkt gefundenen C_p-Werten als auch einer indirekten bis 90° sich erstreckenden C_v-Bestimmung A. Euckens[2]), so daß dieselbe schwerlich zutreffend sein kann.

Dampfdruck: Beobachter Karwat[3]) (K.), Henning und Stock[4]) (H. u. S.).

Korrektionen:

$$A' = 6{,}3 \cdot 10^4, \quad C = 9{,}16 \cdot 10^{-21}, \quad x = 9{,}78.$$
$$\alpha_{110} = 0{,}0248, \quad \beta_{110} = -0{,}0088.$$

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 874, 1923.
[2]) Phys. ZS. **14**, 329, 1913.
[3]) ZS. f. phys. Chem. 1924.
[4]) ZS. f. Phys. **4**, 226, 1921.

Beobachter	T	$\log p_{beob.}$	$\Delta \cdot 10^3$	
			$A_0 = 2170$ $i = -2{,}302$	$A_0 = 2175$ $i = -2{,}291$
K.	76,89	0,9304	−1	+1
	79,75	1,1703	−1	+1
H.	80,21	1,2041	−5	−4
	81,74	1,3344	+6	[+7]
K.	83,82	1,4844	±0	+1
	85,42	1,6027	+4	+3
H.	86,43	1,6693	±0	+1
K.	87,25	1,7255	−1	+1
	91,23	1,9741	±0	±0
	99,61	2,3961	+2	+1
H.	102,61	2,5271	−1	−2
	108,33	2,7567	−2	[−4]
	110,65	2,8427	−1	−3

$\Delta_1 i = 0{,}03$, $\Delta_2 i = 0{,}07$, $\Delta_3 i = 0{,}01$, $\Sigma \Delta i = 0{,}08$.

Zur Ermittlung von $\Delta_2 i$ wurde angenommen, daß der verwandte Wert von Θ_M um 10 Proz. fehlerhaft sein könne. Die Annahme eines größeren Fehlers wäre mit den C_p-Messungen bei höherer Temperatur nicht mehr gut vereinbar.

Ergebnis: $i_{Atm.} = -2{,}30 \pm 0{,}08$,
$A_0 = 2170$ cal.

6. Was den Vergleich der experimentell erhaltenen i-Werte mit den Ergebnissen statistisch-kinetischer Berechnungen betrifft, so hängt bekanntlich nach Sackur und Tetrode der von C_r unabhängige Teil von i (i_1) außer von universellen Konstanten allein vom Molgewicht (M) ab:

$$i_1 = \log_{10}\left(\frac{\sqrt{2\pi k}}{\sqrt{N_L h}}\right)^3 k + \tfrac{3}{2}\log M = -1{,}587 + \tfrac{3}{2}\log M. \qquad (19)$$

Von einer Reihe von Autoren, die sich mit der Ableitung dieser Formel beschäftigten, wird dieselbe ausdrücklich auf die Differenz $\frac{S_0' - S_0 - C_{p_0}}{R}$ [1]), von anderen [2]) dagegen auf den Ausdruck $\frac{S_0' - C_{p_0}}{R}$ bezogen. Gerade nach den neueren an einatomigen Körpern gemachten

[1]) Insbesondere von W. Schottky (Phys. ZS. **22**, 1, 1921; **23**, 9, 1922; Ann. d. Phys. **68**, 481, 1922), der S_0 durch Einführung eines „Quantengewichtes" g' des festen Zustandes berücksichtigt ($S_0 = R \ln g'$). Nur wenn das Quantengewicht des Gaszustandes (g) gleich g' ist, gelangt Schottky zu (19), anderenfalls tritt noch ein Glied von der Größe $R \ln g/g'$ auf der rechten Seite von (19) hinzu.

[2]) Z. B. Ehrenfest und Trkal, Ann. d. Phys. **65**, 609, 1921.

Erfahrungen [1]) ist Gl. (18) sicherlich in der Regel nicht genau zutreffend. Allerdings wurde sie bisher stets auf den Ausdruck $\frac{S_0' - S_0 - C_{p_0}}{R}$ angewandt, und es bleibt daher zunächst die Möglichkeit offen, daß sie für den Ausdruck $\frac{S_0' - C_{p_0}}{R}$ streng erfüllt sei. Doch scheint dies auf Grund der Ergebnisse der nachfolgenden Abhandlung nicht der Fall zu sein.

Der von der Rotationswärme C_r herrührende Anteil der Konstanten i läßt sich auf Grund statistischer Betrachtungen als eine Funktion des Trägheitsmoments J der Molekel darstellen [2]). Eine Reihe von Autoren gelangt für zweiatomige Molekeln zu der Beziehung:

$$i_r = \log \frac{8\pi^2 k J}{h^2} + \log J = 38{,}40 + \log J. \qquad (20)$$

Ein Teil der übrigen Autoren [3]) vermindert diesen Ausdruck bei sämtlichen Molekeln um die Größe $\log 2$, andere vertreten den Standpunkt, die Verminderung um $\log 2$ habe nur bei solchen Molekeln zu erfolgen, die aus gleichen Atomen bestehen.

Bei den dreiatomigen Molekeln ist die Mannigfaltigkeit der theoretischen Ergebnisse noch etwas größer; am einfachsten erhält man unmittelbar aus (19):

$$i_r = \tfrac{3}{2} \log \frac{8\pi^2 k \bar{J}}{h^2} = 57{,}60 + \tfrac{3}{2} \log \bar{J}, \qquad (20\,a)$$

wenn $\bar{J} = \sqrt[3]{J_1 J_2 J_3}$ den geometrischen Mittelwert aus den drei Hauptträgheitsmomenten bedeutet. Nach Ehrenfest und Trkal tritt zu (19 a) auf der rechten Seite noch das Glied $\log \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma}$ hinzu, in dem σ die sogenannte Symmetriezahl der Molekel bedeutet. Da bei Wasserdampf $\sigma = 2$ zu setzen ist, würde dasselbe in diesem Falle kaum ins Gewicht fallen.

Da man (mit Ausnahme des Wasserstoffs) in sämtlichen Fällen nicht i_r, sondern nur die Summe $i = i_1 + i_r$ experimentell bestimmen kann,

---

[1]) F. Simon, ZS. f. phys. Chem. **108**, 1924.

[2]) Die kürzlich erschienene Arbeit Syrkins (ZS. f. Phys. **24**, 355, 1924) verwendet an Stelle der Trägheitsmomente andere molekulare Dimensionen (Moleküldurchmesser), worin wir aber eher einen Rückschritt als einen Fortschritt zu erblicken vermögen. Daß einzelne von uns bestimmte i-Werte mit den von Syrkin berechneten übereinstimmen, beruht lediglich auf einem Zufall, da die von Syrkin getroffene Auswahl der Moleküldurchmesser recht willkürlich ist.

[3]) Z. B. Tolman und Bagster, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2277, 1923.

ist man bei einer Prüfung von (19) an der Erfahrung auf die gleichzeitige Verwendung von (18) angewiesen. Wegen der hervorgehobenen zweifachen Unsicherheit, die letzterer Gleichung anhaftet, war von vornherein kaum ein eindeutiges Ergebnis zu erwarten.

Die Trägheitsmomente J der Molekeln sind bekanntlich bei einer Reihe von Gasen aus optischen Messungen insbesondere der Bandenspektren zugänglich [1]). Bei einer Verwendung der so erhaltenen Trägheitsmomente ist indessen zu beachten, daß dieselben in der Regel angeregten (vermutlich etwas vergrößerten) Molekeln angehören, falls es sich um Bandenspektren im sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet handelt. Nur die ultraroten Absorptionsspektren liefern unmittelbar die Trägheitsmomente der

Gegenüberstellung der thermisch und optisch erhaltenen Trägheitsmomente (J_i und $J_{opt.}$).

Substanz	$i_{beob.}$	$\log J_i$	$\log J_{opt.}$ [2])	Ursprung des Wertes für $J_{opt.}$ (Literatur, soweit nicht besonders angegeben, bei A. Eucken, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 16, 361, 1920).
H_2 . .	$-2{,}60$ [3])	$-41{,}0$	$-40{,}73$	Viellinienspektrum (W. Lenz, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 634, 1919).
N_2 . .	$-0{,}11 \pm 0{,}05$	$-39{,}10 \pm 0{,}05$	$-38{,}85$	Bandenspektrum (positive Säule).
O_2 . .	$+0{,}54 \pm 0{,}05$	$-38{,}53 \pm 0{,}05$	$-39{,}02$	Bandenspektrum (Atmosph. Sauerstoffbanden).
NO .	$+0{,}52 \pm 0{,}06$	$-38{,}52 \pm 0{,}06$	**$-38{,}84$**	Abstand der ultraroten Doppelbande 5,32 μ (Warburg und Leithäuser, Berl. Akad. Ber. 1908, S. 148).
CO .	$-0{,}05 \pm 0{,}07$	$-39{,}03 \pm 0{,}07$	$-38{,}80$ **$-38{,}83$**	Ultrav. Bandenspektrum. Abstand der ultraroten Doppelbande 2,37 μ (auf Grund einer neuen (bisher unveröffentlichten) mit erhöhter Genauigkeit ausgeführten Messung Cl. Schaefers).
HCl .	$-0{,}26 \pm 0{,}04$	$-39{,}40 \pm 0{,}04$	**$-39{,}586$**	Feinstruktur ultraroter Doppelbande (A. Kratzer, ZS. f. Phys. 3, 305, 1920).
HBr .	$+0{,}53 \pm 0{,}07$	$-39{,}14 \pm 0{,}07$	**$-39{,}487$**	
HJ . .	$+0{,}90 \pm 0{,}15$	$-39{,}09 \pm 0{,}15$	**($-39{,}43$)**	Berechnet mittels des aus den Werten für HCl und HBr zu extrapolierenden Atomabstandes $1{,}50 \cdot 10^{-8}$ cm.
CO_2 [4])	$+0{,}91 \pm 0{,}06$	$-38{,}38 \pm 0{,}06$	**($-38{,}30$)**	Abstand der ultraroten Bande 2,7 μ (E. F. Barker, Astrophys. Journ. 55, 391, 1922).
H_2O .	$-1{,}935 \pm 0{,}025$	$-39{,}89 \pm 0.02$	**($-39{,}68$)** **$-39{,}72$**	Abstand der ultraroten Doppelbande 6,26 μ, Feinstruktur ultraroter Banden (Rotationsspektrum).

[1]) Zusammenfassende Darstellung bei A. Eucken, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **16**, 361, 1920; ZS. f. Elektrochem. **26**, 377, 1920.

[2]) Die aus dem ultraroten Spektralgebiet gewonnenen, auf die Molekeln im Normalzustande zu beziehenden Trägheitsmomente sind fett gedruckt.

[3]) Nur i_r.

[4]) CO_2 wird bei der Berechnung als thermisch zweiatomig angesehen.

Molekeln im Normalzustande; die aus ihnen gewonnenen Trägheitsmomente sind daher von besonderem Werte. Übrigens ist merkwürdigerweise, wie das Beispiel CO zeigt, der Unterschied zwischen Trägheitsmomenten der angeregten und normalen Molekeln zuweilen recht unerheblich.

In der obigen Tabelle finden sich die mittels der Gleichungen (18) und (19) bzw. (19 a) thermisch zu berechnenden J-Werte (J_i) den optisch erhaltenen ($J_{\text{opt.}}$) gegenübergestellt.

Ein Vergleich beider lehrt, daß zwar der Größenordnung nach Übereinstimmung besteht (in der Regel überschreitet die Abweichung nicht den Betrag 0,3). In keinem Falle aber kommt das thermisch errechnete Trägheitsmoment dem optischen so nahe, daß der Fehlerbereich des ersteren den letzteren überdeckt. In der Hälfte der Fälle (beim O_2, NO, HCl, HBr, HJ) ist J_i größer als $J_{\text{opt.}}$, bei der anderen Hälfte (H_2, N_2, CO, CO_2 und H_2O) ist J_i kleiner. Da beim H_2 und N_2 die Werte für $J_{\text{opt.}}$ wegen ihres Ursprungs aus Bandenspektren im sichtbaren Gebiet wahrscheinlich zu groß sind, ist es allerdings nicht unmöglich, daß in diesen beiden Fällen bei den normalen (nicht angeregten) Molekeln $J_{\text{opt.}}$ gleichfalls kleiner als J_i ist. Doch scheidet diese Möglichkeit beim CO, CO_2 und H_2O aus, da hier die Trägheitsmomente $J_{\text{opt.}}$ in unangeregtem Zustande bekannt sind. Eine Verminderung von J_i um das obenerwähnte Glied $\log 2$ bei den Molekeln H_2, N_2 und O_2 vermag das Bild nicht einheitlicher zu gestalten, da ja der nicht polare Stickstoff und das polare Kohlenoxyd von vornherein die gleiche, dagegen die beiden polaren Molekeln CO und HCl eine entgegengesetzte Abweichung zeigen. Selbst bei verwandten Stoffen sind einfache Regelmäßigkeiten nicht erkennbar, z. B. ist bei den drei Halogenwasserstoffen die Differenz zwischen $\log J_i$ und $\log J_{\text{opt.}}$ nicht konstant, sondern zeigt eine wenigstens zwischen HCl und HBr außerhalb des mittleren Fehlers liegende Zunahme.

Somit führt die voranstehende Tabelle, obgleich durch sie das zur Prüfung der Gl. (19) geeignete Erfahrungsmaterial erheblich erweitert wird, noch zu keiner endgültigen Entscheidung. Da dieses unbefriedigende Ergebnis wohl in erster Linie durch die der Sackur-Tetrodeschen Gleichung anhaftenden Unsicherheiten bedingt ist, deren Verwendung ja bei der Berechnung von J nicht zu umgehen ist, sind erneute Bemühungen, die Konstante i bei einatomigen Stoffen mit möglichster Genauigkeit zu ermitteln, dringend erforderlich.

Breslau, Phys.-Chem. Institut d. Techn. Hochschule.

Über die Nullpunktsentropie kondensierter Gase.

Von **A. Eucken** und **F. Fried** in Breslau.

(Eingegangen am 4. August 1924.)

Ähnlich wie die Integrationskonstante i der Dampfdruckformel wird die Integrationskonstante i_k der thermodynamischen für das chemische Gleichgewicht geltenden Formel für eine Anzahl homogener und heterogener Reaktionen möglichst exakt ermittelt. Es ergibt sich, daß die vom Nernstschen Wärmetheorem geforderte Gleichung $i_k = \Sigma i$ nicht erfüllt ist, so daß bei einer Reihe von Substanzen, mindestens aber in einem Falle (Wasserstoff), das Vorhandensein einer endlichen Nullpunktsentropie im festen Aggregatzustand angenommen werden muß. Die erhaltenen i_k-Werte lassen sich gut wiedergeben, wenn man der Nullpunktsentropie dort, wo sie nicht verschwindet, einen Absolutwert von $R \ln 2$ zuschreibt.

1. Analog wie für den Dampfdruck [vgl. Gleichung (1) der vorangehenden Abhandlung] gilt für die Konstante des chemischen Gleichgewichtes

$$R \log K_p = R \Sigma \log p$$

$$= -\frac{W}{T} + \Sigma C_{p_0} \ln T + \Sigma S'_T + \Sigma S_T + \Sigma S'_0 + \Sigma S_0, \qquad (1)$$

wobei W die Wärmetönung der Reaktion bei konstantem Druck und bei der Temperatur T darstellt, während die übrigen Bezeichnungen die gleiche Bedeutung wie oben besitzen. Bei der Summenbildung sind diejenigen Größen, die sich auf die in Richtung einer positiven Wärmetönung verschwindenden Substanzen beziehen, mit positivem, die auf gebildete Substanzen bezüglichen Größen mit negativem Vorzeichen einzusetzen.

$$\Sigma C_{p_0} \log T, \quad \Sigma C_{p_0}, \quad \Sigma S'_T \quad \text{und} \quad \Sigma S'_0$$

beziehen sich auf die nur im gasförmigen Zustand vorhandenen, ΣS_T und ΣS_0 nur auf die gleichzeitig im kondensierten Zustande vorhandenen Substanzen.

Analog zu (1 a) der vorangehenden Abhandlung erhält man ferner:

$$\log_{10} K_p = -\frac{W_0}{4{,}571\, T} + \sum \frac{C_{p_0}}{1{,}986} \log_{10} T + \frac{1}{4{,}571} \sum (\Phi' + \Phi) + i_k, \quad (1\,a)$$

wobei

$$i_k = \sum \frac{S'_0 - C_{p_0}}{4{,}571} + \frac{\Sigma S_0}{4{,}571} \qquad (2)$$

gesetzt ist. Bei homogenen Gasreaktionen treten die Glieder S_T und S_0 nicht auf, i_k läßt sich dann als eine Summe

$$i_k = \Sigma j \tag{2a}$$

darstellen, in der die einzelne Konstante

$$j = \frac{S_0 - C_{p_0}}{4{,}571} \tag{3}$$

im Gegensatz zur Konstanten i der vorangehenden Abhandlung nur von Größen abhängt, die sich auf das betreffende Gas beziehen. Allein für den Fall, daß in dem Ausdruck für i die Nullpunktsentropie S_0 des betreffenden Stoffes gleich Null ist, werden j und i einander gleich. Der Nernstsche Wärmesatz verlangt somit unbedingt diese Gleichheit.

Durch eine Auswertung des vorhandenen Versuchsmaterials über chemische Gleichgewichte läßt sich nun für eine Anzahl von Reaktionen i_k bestimmen. Wenn auch auf diese Weise keineswegs eine eindeutige Ermittlung der Größen j möglich ist, so kann man doch prüfen, ob und wie die Forderung der Gleichheit von i und j erfüllt ist.

2. Bei der Berechnung von i_k auf Grund des vorhandenen Versuchsmaterials, die merkwürdigerweise bisher nur in wenigen Fällen exakt durchgeführt wurde, erwies es sich als zweckmäßig, ein etwas anderes Schema als bei der Berechnung von i aus der Dampfdruckkurve zu verwenden, da hier die K_p-Werte selbst häufig recht unsicher sind, die Wärmetönung W_0 dagegen ziemlich genau angebbar ist.

Es wurden daher zunächst die Größen Φ' bzw. Φ ermittelt und aus den bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen K_p-Werten mittels der gegebenen Wärmetönung die Größe i_k berechnet. Dabei gelangten nach Möglichkeit nur K_p-Werte zur Verwendung, die unmittelbar durch eine Messung gewonnen wurden. In vielen Fällen zeigen nun die so erhaltenen i_k-Werte, abgesehen von einer unregelmäßigen, mehr oder weniger großen Streuung, einen systematischen Gang, der mit Gleichung (1a) unverträglich ist. Derselbe kann, abgesehen von einem systematischen Fehler von K_p, offenbar nur von einem Fehler der Wärmetönung oder Φ' bzw. Φ herrühren, falls man C_{p_0} stets als richtig ansieht. Innerhalb der möglichen Fehlergrenzen wurde in derartigen Fällen daher W_0 in der Richtung geändert, daß sich die Konstanz von i_k verbesserte. Selbst wenn sich auf diese Weise der Gang der Einzelwerte noch nicht völlig beseitigen ließ, galt der nunmehr resultierende Mittelwert von i_k, eventuell unter Beiseitelassung besonders wenig vertrauenswürdiger Einzelwerte als wahrscheinlichstes Endergebnis.

Korrektionen wegen des nicht idealen Verhaltens der Gase wurden nicht angebracht, da dieselben gegenüber der Unsicherheit der K_p-Werte nicht ins Gewicht fallen.

Der mittlere Gesamtfehler Δi_k des Ergebnisses setzt sich zusammen aus den Fehlern, die durch Unrichtigkeiten der K_p-Messungen ($\Delta_1 i_k$), der Größe Φ' bzw. Φ ($\Delta_2 i_k$) und der Wärmetönung ($\Delta_3 i_k$) bedingt sind. $\Delta_1 i_k$ ergibt sich zunächst aus der Größe der Streuung der Einzelwerte, die übrigbleibt, wenn kein regelmäßiger Gang mehr zu beseitigen ist; eventuell ist noch ein systematischer Fehler hinzuzurechnen. Bei den Angaben von $\Delta_2 i_k$ wird, wie noch näher zu begründen ist, durchschnittlich ein 10proz. Fehler der Molwärmen C' angenommen. $\Delta_3 i_k$ erhält man entweder aus den Unterschieden der Einzelwerte von W_0, die die Ergebnisse verschiedener Beobachter aufweisen, oder aus der Differenz des nächstliegenden kalorimetrischen Wertes mit dem zur Erzielung der Konstanz von i variierten W_0-Wert. Im allgemeinen erfordert die Bildung des Mittelwertes von i_k und die Schätzung der Fehlergrenze eine etwas individuellere Rücksichtnahme auf Besonderheiten, als es bei der Berechnung von i aus Dampfdruckkurven erforderlich war.

3. Da die Mehrzahl der zu prüfenden Gleichgewichte bei hohen Temperaturen gemessen ist, bedarf es zur Ermittlung der Φ'-Werte der Kenntnis der Molwärmen C' der Gase im gesamten tieferliegenden Temperaturgebiete. Die bisher vorliegenden Messungen sind nun häufig lückenhaft und wenig genau, so daß es unmöglich oder wenigstens unzweckmäßig war, sich allein auf gemessene Werte der Molwärme zu verlassen. C' wurde daher zunächst bei polaren Gasen, deren ultrarote Absorption bekannt ist, mittels der Planck-Einsteinschen Funktion (im folgenden mit φ bezeichnet) unter Verwendung der unmittelbar aus den optischen Messungen sich ergebenden Θ-Werte rechnerisch ermittelt.

Obgleich bereits vor längerer Zeit von Bjerrum[1]) gezeigt wurde, daß sich auf diese Weise C' befriedigend darstellen läßt, hat man in neuerer Zeit hin und wieder, bei der Berechnung von C'[2]) durch die Planck-Einsteinsche Formel Frequenzen zu verwenden versucht, die von den optischen erheblich verschieden sind. Durch die nachfolgende Gegenüberstellung der bei der CO_2 und beim H_2O experimentell einigermaßen sicher festgelegten C'-Werte und der mittels optischer Θ-Werte

[1]) ZS. f. Elektrochem. **17**, 731, 1911; **18**, 101, 1912.
[2]) Z. B. beim HCl, vgl. Wohl, ebenda **30**, 40, 1924.

erhaltenen C'-Werte möge daher nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß sich auf diese Weise eine Wiedergabe der Messungen erzielen läßt, die durchschnittlich auf etwa 10 Proz. genau ist. Eine allerdings nur bei der Kohlensäure durchführbare Prüfung lehrt zwar, daß sich der wirkliche Temperaturverlauf der Molwärme genauer darstellen läßt, wenn man einzelne Θ-Werte gegenüber den optischen etwas variiert, was ja in Anbetracht der Kompliziertheit der Schwingungen innerhalb eines Moleküls (Auftreten von Obertönen und Summationstönen) kaum verwunderlich ist. In der Annahme, daß auch bei anderen Gasen, bei denen exakte experimentelle Unterlagen für die Molwärmen fehlen, C' unter Verwendung optischer Θ-Werte etwa mit der gleichen Genauigkeit darstellbar ist, wie bei der Kohlensäure, ist mit einem mittleren Fehler für C' und daher auch für Φ' von etwa 10 Proz. zu rechnen. Bei sehr hohen Temperaturen ist eventuell eine Vergrößerung des Fehlers anzunehmen.

Kohlensäure[1]).

$$\text{I.}\quad C' = 2\varphi\left(\frac{960}{T}\right) + 2\varphi\left(\frac{3400}{T}\right), \tag{4}$$

$$\text{II.}\quad C' = 2\varphi\left(\frac{900}{T}\right) + 2\varphi\left(\frac{3500}{T}\right). \tag{4a}$$

Beobachter	T	$C'_{\text{beob.}}$	$C'_{\text{ber. I}}$	$C'_{\text{ber. II}}$
Heuse[2])	197	0,87	0,72	0,88
	293	1,87	1,69	1,91
Trautz und Hebbel[3])	287	1,91	1,67	1,87
Swann[4])	293	1,87	1,69	1,91
	323	2,24	2,02	2,15
	374	2,78	2,40	2,54
Holborn und Henning[5])	473 — 273	2,52	2,35	2,49
	903 — 273	3,64	3,54	3,56
	1273 — 273	4,37	4,28	4,28
	1673 — 273	4,88	4,84	4,84
Pier[6])	1884 — 273	5,02	5,13	5,13
	2112 — 273	5,32	5,37	5,37
	2473 — 273	5,51	5,72	5,72

[1]) C_{p_0} ist hier gleich $^7/_2 R$ zu setzen (vgl. S. 28 der vorhergehenden Abhandlung).

[2]) Ann. d. Phys. **59**, 86, 1919.

[3]) Ebenda **74**, 285, 1924.

[4]) Phil. Trans. (A) **210**, 199, 1910.

[5]) Ann. d. Phys. **23**, 809, 1907.

[6]) ZS. f. Elektrochem. **15**, 539, 1909.

Wasserdampf. Ultrarote Banden bei 6,26 und 2,66 μ [1]).

$$C' = \varphi\left(\frac{2300}{T}\right) + 2\,\varphi\left(\frac{5800}{T}\right). \qquad (5)$$

Beobachter	T	$C'_{beob.}$	$C'_{ber.}$
Knoblauch und Mitarbeiter [2])	393	0,27	0,19
	473	0,34	0,37
	573	0,57	0,63
	673	0,85	0,89
	773	1,13	1,17
	823	1,31	1,31
Holborn und Henning [3]) . .	1073 — 373	0,96	1,06
	1273 — 373	1,12	1,33
	1473 — 373	1,29	1,60
	1673 — 373	1,46	1,86
Pier, korrig. von Bjerrum [4])	2084 — 291	1,96	2,22
	2383 — 291	2,58	2,53
	2650 — 291	3,41	2,77

Man erkennt, daß die Mehrzahl der (auf $p = 0$) reduzierten Messungen Knoblauchs und seiner Mitarbeiter [2]) gut durch (5) wiedergegeben wird.

Zwar liefert die Formel bei tiefen Temperaturen einen etwas zu raschen Abfall der Molwärme (der wirkliche Verlauf würde daher besser durch eine Debyesche oder Nernst-Lindemannsche Funktion wiedergegeben), doch ist der Unterschied so geringfügig, daß er für die K_p-Berechnung kaum ins Gewicht fällt. Die Messungen Holborns und Hennings liegen namentlich bei hohen Temperaturen etwas zu niedrig. Die bei noch höheren Temperaturen von den verschiedenen Autoren aus Explosionsversuchen erhaltenen Ergebnisse sind so widerspruchsvoll, daß auf sie nur wenig Wert gelegt werden kann. Die von Pier gemessenen, von Bjerrum korrigierten Werte sind immerhin einigermaßen mit der Formel vereinbar.

Methan. Ultrarote Banden bei 7,7 und 3,3 μ.

Bei dieser Darstellung wurde angenommen, daß die langsamere Frequenz einer Pendelung der H-Atome, die schnellere einer Bewegung der H-Atome in Richtung des C-Atoms entspricht. Offenbar ist die Anzahl der Freiheitsgrade der erstgenannten Bewegung doppelt so groß,

[1]) Nach Hettner, ZS. f. Phys. **1**, 351, 1920.
[2]) Zitiert nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 1276.
[3]) Zitiert nach Holborn, Scheel und Henning, Wärmetabellen, S. 59.
[4]) ZS. f. Elektrochem. **18**, 103, 1912.

wie die der letzteren. Um den Messungen Scheel und Heuses bei tieferen Temperaturen Rechnung zu tragen, wurde der der Bande 7,7 μ entsprechende Θ-Wert etwas erhöht:

$$C' = 6\,\varphi\left(\frac{2000}{T}\right) + 3\,\varphi\left(\frac{4350}{T}\right). \qquad (6)$$

Beobachter	T	$C'_{\text{beob.}}$	$C'_{\text{korrig.}}$	$C'_{\text{ber.}}$
Scheel und Heuse[1])	243	0,16	—	0,22
Dixon, Campbell und Parker[2])	273	0,70	0,16	0,43
Scheel und Heuse	278	0,45	—	0,46
	288	0,54	—	0,55
Regnault	481—291	1,55	—	—
Dixon, Campbell und Parker	373	2,78	1,85	1,58
	473	4,62	3,45	3,22
	573	6,46	4,9	4,85
	673	8,32	6,3	6,34
	773	10,06	7,6	7,7
	873	11,92	8,8	8,84

Gegenüber der Beobachtung Dixons bleiben die Werte der Formel bei hohen Temperaturen erheblich zurück. Wollte man den außerordentlichen Anstieg der Dixonschen Messungen durch eine Planck-Einsteinsche Formel ausdrücken, so müßte man sämtlichen Freiheitsgraden den kleineren Θ-Wert beilegen, was recht unwahrscheinlich ist. Es ist daher anzunehmen, daß die Ergebnisse Dixons durch Versuchsfehler entstellt sind, was nicht wunderlich ist, da die angewandte Methode (Messung der Schallgeschwindigkeit) für hohe Werte der Molwärme bekanntlich recht unempfindlich ist. Um zu Werten für C' zu gelangen, die im allgemeinen mit denen der Formel recht gut übereinstimmen, braucht man die gemessene Schallgeschwindigkeit durchweg nur um 1 Proz. zu erhöhen. Daß ein derartiger Fehler möglich ist, beweist die zum Teil mangelhafte Übereinstimmung der für andere Gase erhaltenen C_p-Werte Dixons mit den Ergebnissen anderer Beobachter. Wenn somit auch die aus der Formel zu berechnenden C'-Werte zuverlässiger sein dürften, als die Beobachtungen Dixons, ist ihr mittlerer Fehler doch wohl höher einzuschätzen als sonst, er beträgt bei 900° für C' etwa 20 Proz., bei 1200° für C' etwa 30 Proz., für Φ' beträgt der mittlere Fehler bis 900° etwa 15 Proz., bis 1200° etwa 20 Proz.

[1]) Zitiert nach Holborn, Scheel und Henning, Wärmetabellen S. 59.
[2]) Proc. Roy. Soc. (A) **100**, 1, 1921.

Ammoniak. Genauere Messungen im ultraroten Spektralgebiet sind uns nicht zugänglich, doch liegen hier recht gute Messungen der Molwärmen vor, die sich recht befriedigend durch die Formel:

$$C' = 3\,\varphi_L\left(\frac{2900}{T}\right) + 3\,\varphi\left(\frac{5000}{T}\right) \qquad (7)$$

wiedergeben lassen, wenn φ_L die Nernst-Lindemannsche Gleichung bedeutet. Der mittlere Fehler von C' und Φ' dürfte mit 10 Proz. bereits reichlich hoch bemessen sein.

Beobachter	T	$C'_{\text{beob.}}$	$C'_{\text{ber.}}$
Osborne, Stimson, Sligh und Cragoe[1])	243	0,26	0,27
	273	0,41	$0{,}42_5$
	303	0,58	0,60
	343	0,85	0,85
	383	1,15	1,10
	423	1,45	1,38
Haber[2])	582	2,35	2,44
	695	3,05	3,16
	796	3,91	3,83

Für die übrigen polaren Gase, die in den zu untersuchenden Gleichgewichten eine Rolle spielen, gelangten folgende aus den ultraroten Banden sich ergebenden Θ-Werte zur Anwendung:

HCl: 4150 ($\lambda := 3{,}46\,\mu$), HBr: 3700 ($\lambda := 3{,}9\,\mu$), HJ: 3500 ($\lambda = 4{,}1\,\mu$ extrapoliert), CO: 3100 ($\lambda = 4{,}67\,\mu$), NO: 2720 ($\lambda = 5{,}32\,\mu$).

Bei den in Frage kommenden nichtpolaren Gasen liegen für eine Bestimmung von C' unmittelbar anwendbare Messungen der Molwärmen nur beim H_2 und N_2 (bei höherer Temperatur), sowie beim Cl_2 (bei tiefer Temperatur) vor.

Da die Messungsergebnisse für C_v bzw. C_p beim H_2 und N_2 zwischen den hohen Temperaturen und Zimmertemperatur meistens durch eine lineare Temperaturfunktion dargestellt werden, die mit einer Planck-Einsteinschen Funktion nicht zur Deckung zu bringen ist, läßt sich nach einer solchen nur die ungefähre Größe des Θ-Wertes angeben. Indessen geht aus den von Bjerrum umgerechneten Versuchen Piers[3]) hervor, daß C_v, wie es die Planck-Einsteinsche Funktion verlangt,

[1]) Refrig. Eng. **10**, 145, 1923; Phys. Ber. **5**, 271, 1924.
[2]) ZS. f. Elektrochem. **20**, 597, 1914.
[3]) Ebenda **18**, 103, 1912.

tatsächlich nicht linear, sondern beschleunigt mit der Temperatur zunimmt. Insgesamt sind die Beobachtungen mit $\Theta = 5000$ für Wasserstoff, mit $\Theta = 3800$ für Stickstoff vereinbar. Für Chlor erhält man aus dem (allerdings wenig sicheren) Mittelwert sämtlicher Beobachter bei Zimmertemperatur $\Theta = 830$.

Für Sauerstoff, Brom und Jod sind die Beobachtungen entweder unter sich widerspruchsvoll oder aus anderen Gründen nicht ohne weiteres verwendbar; z. B. erhält man nach den vorliegenden $\frac{C_p}{C_v}$-Messungen für Jod einen etwa ebenso großen Θ-Wert wie für Chlor, was durchaus unwahrscheinlich ist. Um die Größe der beim Brom, Jod und Sauerstoff zu erwartenden Θ-Werte wenigstens abschätzen zu können, wurde folgende Überlegung angestellt: die Frequenz ν, somit auch Θ, ist proportional der Quadratwurzel aus der zwischen den Atomen wirkenden elastischen Kraft und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der schwingenden Masse $M_s = \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2}$. Setzt man nun zunächst probeweise die zwischen den Atomen wirkende Kraft einfach proportional der Dissoziationswärme W_d der Atome, so kann man den in der Gleichung:

$$\Theta = k \sqrt{\frac{W_d}{M_s}}$$

auftretenden Faktor k zunächst für eine Reihe von Molekeln empirisch ermitteln, bei denen sowohl Θ als auch W_d bekannt sind. Hierdurch wird eine Abschätzung seiner Größe auch bei anderen Molekeln möglich. Als experimentell bekannt dürfen die Dissoziationswärmen W_d für H_2, Cl_2, Br_2 und J_2 gelten, woraus man mittels der gewöhnlichen Bildungswärmen auch W_d für HCl und HBr erhält.

Zunächst ergibt sich, daß die k-Werte, selbst bei recht verschiedenartigen Substanzen, nahezu gleich groß sind. Es konnten nunmehr zunächst für Br_2 und J_2 die Θ-Werte, für CO und N_2 die Dissoziationswärmen berechnet werden, indem bei den nichtpolaren Gasen $k = 470$ gesetzt wurde. Bei den polaren Gasen CO und NO mußten, um zu einem widerspruchsfreien Ergebnis zu gelangen, zwei etwas verschiedene k-Werte benutzt werden. Aus der Dissoziationswärme des CO in die Atome, der Verdampfungswärme des Kohlenstoffs (150 Cal) und der Bildungswärme des CO (26 Cal) erhält man nunmehr mittels des Hessschen Satzes die Dissoziationswärme des O_2; die Dissoziationswärme des NO in die Atome muß dann, um die Bildungswärme des

NO aus den Molekeln N_2 und O_2 vermehrt, dem arithmetischen Mittel aus der Dissoziationswärme der beiden letzteren gleich sein. Die bisher auf keine Weise direkt ermittelten Dissoziationswärmen der Molekeln N_2 und O_2 sind nach der voranstehenden Überlegung erheblich größer, als man sonst in der Regel annahm [1]). Was den Θ-Wert des Sauerstoffs anlangt, so sollten nach den Angaben Piers die Molwärmen und daher auch die Werte des Stickstoffs und Sauerstoffs gleich groß sein. Dagegen zeigen die bis 600° C reichenden C_p-Messungen Holborns und

Substanz	Θ	M_ε	W_d (Cal)	k
H_2	5000	$\frac{1}{2}$	90	370,0
Cl_2	830	$\frac{35}{2}$	55	470,0
CH_4	4350	$\frac{16}{16}$	87	470,0
HCl	4150	1	95	425,0
HBr	3700	1	80	415,0
Br_2	[510]	40	47	[470,0]
J_2	[350]	63	35	
N_2	3800	7	[760]	
O_2	[3300]	8	[390]	
CO	3100	6,9	[370]	[425,0]
NO	2720	8,5	[400]	[400,0]

Austins [2]) beim Sauerstoff mit voller Deutlichkeit einen steileren Anstieg der Molwärme als beim Stickstoff und bestätigen somit das Vorhandensein eines niedrigeren Θ-Wertes. Um sämtlichen Ergebnissen und Überlegungen Rechnung zu tragen, gelangte im folgenden für Sauerstoff der Wert $\Theta = 3600$ zur Verwendung.

Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, daß eine bei steigender Temperatur der Dissoziation näher gebrachte Molekel außer dem durch die kinetische Theorie vorgesehenen Energiebetrag auch andere Energiebeträge in sich aufnimmt, die daher rühren, daß sich der eine Teil der Molekeln bei hohen Temperaturen in angeregten Zuständen befindet. Zurzeit fehlen noch Schätzungen über die Anzahl dieser allein durch Temperatursteigerung angeregten Molekeln und über die Größe der hierdurch bewirkten Steigerung der Molwärmen. Wohl [3]) trägt diesem Umstande dadurch Rechnung, daß er die durch die Planck-Einsteinsche Funktion gelieferten C'-Werte durchweg mit einem konstanten Faktor > 1 versieht. Indessen ist es wohl wahrscheinlicher, daß der geschilderte

[1]) In einer besonderen Mitteilung wird auf dieses Ergebnis noch näher einzugehen sein.

[2]) Berl. Akad. Ber. 1905, S. 175.

[3]) ZS. f. Elektrochem. **30**, 36, 1924.

Effekt nicht im gesamten Temperaturgebiet, sondern besonders bei hoher Temperatur hervortritt, daß man also bei tiefen Temperaturen zweckmäßig die Planck-Einsteinsche Funktion unverändert beibehält und bei höheren Temperaturen die Molwärmen nötigenfalls um ein quadratisches oder kubisches Glied vermehrt. Übrigens ist das fragliche Zusatzglied für die Mehrzahl der im folgenden untersuchten Gleichgewichte vollkommen belanglos; nur bei der HJ- und HBr-Dissoziation könnte es eventuell von Bedeutung sein.

4. Die bei einer Reihe gut untersuchter chemischer Gleichgewichte nach dem geschilderten Verfahren erhaltenen Ergebnisse sind die folgenden:

a) Ammoniakbildung aus den Elementen:

$$3\,H_2 + N_2 = 2\,NH_3.$$

Wärmetönung nach Haber[1]):

$$W_{273} = 21\,900 \pm 150 \text{ cal},$$
$$W_0 = 18\,660 \pm 150 \text{ „}$$

Gleichgewicht. K_p nach Haber und dessen Mitarbeitern[1]). Die mit größter Sorgfalt ausgeführten K_p-Messungen dürfen zweifellos einen erheblich höheren Grad von Genauigkeit beanspruchen, als er sonst bei Messungen chemischer Gleichgewichte erreicht wurde. Extrapoliert man die neuen bei sehr hohen Drucken ausgeführten Messungen Larsons[2]),

T	$\log K_p$ beob.	$\frac{1}{4{,}571}\sum \Phi'$	i_k		
			$W_0 = 18660$	$W_0 = 18500$	$W_0 = 18150$
834	+ 5,343	− 0,292	− 6,997	− 7,039	− 7,131
893	5,799	0,338	6,997	7,036	7,121
904	5,886	0,346	6,989	7,028	7,113
973	6,335	0,402	6,996	7,032	7,111
977	6,366	0,405	6,989	7,025	7,104
983	6,380	0,410	7,012	7,048	7,126
995	6,470	0,420	6,994	7,029	7,106
1074	6,897	0,485	7,003	7,036	7,107
1085	6,942	0,494	7,015	7,047	7,117
1174	7,343	0,568	7,030	7,060	7,125
1187	7,402	0,579	7,026	7,056	7,121
1227	7,549	0,611	7,036	7,065	7,128
		Mittel:	− 7,006	− 7,042	− 7,118

$\Delta_1 i_k < 0{,}02$; $\Delta_2 i_k = 0{,}07$; $\Delta_3 i_k = 0{,}04$; $\Sigma \Delta i = 0{,}10$.

[1]) ZS. f. Elektrochem. **20**, 603, 1914.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **46**, 367, 1924.

auf die Gleichung (1) ohne Korrektionsglieder nicht anwendbar ist, auf geringe Drucke, so gelangt man zu einer vollkommenen Bestätigung der Haberschen Ergebnisse.

Die Konstanz der i_k-Werte ist bei den tieferen Temperaturen bereits mit dem gemessenen W_0-Wert recht befriedigend. Bei höheren Temperaturen zeigt i_k indessen eine Abnahme, die auch durch eine Verminderung von W_0 innerhalb der nach Haber möglichen Fehlergrenzen nicht ganz zum Verschwinden zu bringen ist. Erst mit $W_0 = 18150$ gelingt es, den Gang der i_k-Werte völlig zu beseitigen. Wenn auch die Frage offen bleibt, ob der unter Verwendung von $W_0 = 18500$ noch verbleibende Gang von einem Fehler von W_0, Φ' oder K_p herrührt, so wird man das Mittel der letzten Reihe doch als den wahrscheinlichsten Wert für i_k anzusehen haben. Man erhält somit als

Ergebnis:
$$i_k = -7{,}04 \pm 0{,}10,$$
$$W_0 = 18500 \text{ cal}.$$

b) Wasserbildung aus den Elementen:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O.$$

Wärmetönung:

$$W_{288} = 2\,(68380 - 10600) = 115500 \text{ cal},$$
$$W_0 = 114130 \text{ cal}.$$

Nach Roth[1]) darf der Wert 68380 cal der Verbrennungswärme des Knallgases zu flüssigem Wasser eine Genauigkeit von $\pm$ 30 cal beanspruchen. Durch die Verdampfungswärme kommt nun noch ein Fehler von höchstens 10 cal hinzu; der Gesamtfehler beträgt daher $\pm$ 40 cal.

Gleichgewicht. K_p nach Langmuir[2]) (La.), Nernst und v. Wartenberg[3]) (N. u. W.), Löwenstein[4]) (Lö.), v. Wartenberg[5]) (W.), Bjerrum, Siegel[6]) (B. S.), Haber[7]) (H.) (aus Messungen der EMK der Knallgaskette bei höheren Temperaturen). Hinzugenommen wurde ein aus der EMK der Knallgaskette bei Zimmertemperatur sich ergebender Mittelwert für K_p, der auf indirekten Bestimmungen Lewis' (Le. u. Br.) (Disso-

[1]) Roth, ZS. f. Elektrochem. **26**, 1, 1920.
[2]) Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1357, 1907.
[3]) Nernst und v. Wartenberg, ZS. f. phys. Chem. **56**, 534, 1906.
[4]) Löwenstein, ebenda **54**, 715, 1906.
[5]) v. Wartenberg, ebenda **56**, 513, 1906.
[6]) Bjerrum und Siegel, zitiert nach Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes.
[7]) Haber und Fleischmann, ZS. f. anorg. Chem. **51**, 243, 1906.

ziationsspannung des Ag_2O bei höheren Temperaturen) und Broenstedts (Dissoziationsspannung des HgO) beruht.

Beobachter	T	$\log K_p$ beob.	i_k ($W_0 = 114\,130$)
Le. u. Br. . . .	290	— 82,27	— 2,34
H.	743	— 28,52	[— 2,06]
H.	843	— 24,55	[— 2,19]
La.	1300	— 14,01	— 2,43
N. u. W.	1397	— $12,62_5$	— 2,43
La.	1500	— 11,42	— 2,50
N. u. W.	1561	— 10,71	— 2,47
Lö.	1705	— 9,28	— 2,45
W.	2155	— 6,08	— 2,45
B. S.	2337	— 4,94	— 2,26
B. S.	2505	— 4,31	— 2,38
B. S.	2684	— 3,88	— 2,64
B. S.	2731	— 3,50	— 2,43
B. S.	3092	— 2,87	[— 2,92]

$\Delta_1 i_k < 0{,}05$; $\Delta_2 i_k = 0{,}07$; $\Delta_3 i_k < 0{,}05$; $\Sigma \Delta i_k = 0{,}1$.

Die Konstanz von i_k ist durchaus befriedigend. Auch die Mehrzahl der bei sehr hohen Temperaturen aus Explosionsversuchen gewonnenen K_p-Werte liefert gute Werte für i_k. Es liegt daher kein Anlaß zu einer Änderung von W_0 vor.

Ergebnis: $i_k = -2{,}45 \pm 0{,}10$,
$W_0 = 114\,130$ cal.

c) Chlorwasserstoffbildung aus den Elementen:

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl.$$

Wärmetönung:

$W_{290} = 44\,000$ cal nach Thomsen und Berthelot,
$W_0 = 43\,900$.

Die vollständige Übereinstimmung des Thomsenschen und Berthelotschen Wertes läßt erwarten, daß der Fehler dieser Wärmetönung recht gering sei, er dürfte ± 200 cal sicher nicht übersteigen.

Gleichgewicht. Da, wie bereits Wohl[1]) bemerkt, die bei hohen Temperaturen ermittelten K_p-Werte Löwensteins[2]) nicht verwendbar sind, wenn man die Dissoziation des Chlors in die Atome berücksichtigt, bleiben nur die aus der EMK der Chlorknallgaskette bei Zimmertemperatur

[1]) ZS. f. Elektrochem. **30**, 36, 1924.
[2]) Löwenstein, ZS. f. phys. Chem. **54**, 715, 1906.

sich ergebenden K_p-Werte übrig. Für die Berechnung in Frage kommen allein die von Müller[1]) und Dolezalek[2]) in relativ konzentrierten HCl-Lösungen gemessenen Werte der EMK, da nur für letztere bei den betreffenden Temperaturen die Partialdrucke des HCl bekannt sind.

Beobachter	T	$\log K_p$	i_k	
			$W_0 = 43\,900$	$W_0 = 43\,700$
M.	298	— 33,20	— 1,00	— 1,15
D.	303	— 32,36 *)	— 0,70	— 0,85
D.	303	— 32,62 **)	— 0,95	— 1,10

*) Mittelwert. — **) Wert aus der verdünntesten (4,98 norm.) HCl-Lösung

$$\Delta_1 i_k = 0{,}15;\ \Delta_2 i_k = 0;\ \Delta_3 i_k = 0{,}15;\ \Sigma \Delta i = 0{,}20.$$

Sieht man die Messung der EMK selbst als vollständig richtig an, so haftet dem K_p-Wert Müllers die Unsicherheit an, daß hier der Partialdruck des HCl nicht direkt ermittelt, sondern nach Messungen Gahls durch eine Extrapolation gewonnen ist. Während der Gesamtmittelwert der Messungsergebnisse Dolezaleks nicht unerheblich von der Zahl Müllers abweicht, stimmt der für die verdünnteste von ihm untersuchte Lösung erhaltene Wert gut mit letzterem überein. Um die Übereinstimmung mit dem i_k-Wert des Deaconprozesses herzustellen, muß man indessen selbst den Müllerschen Wert als noch etwas zu klein ansehen. Nimmt man mit $W_0 = 43\,900$ cal i_k zu — 1,05 an, so gelangt man durch eine Erniedrigung von W_0 um nur 100 cal zu dem mit dem i_k-Wert des Deaconprozesses übereinstimmenden Wert — 1,125.

Ergebnis: $i_k = -1{,}12_5 \pm 0{,}20$,
$W_0 = 43\,800$ cal.

d) Bromwasserstoffbildung aus den Elementen:

$$H_2 + Br_2 = 2\,HBr.$$

Wärmetönung. Nach Thomsen erfolgt die Bildung des gasförmigen HBr aus flüssigem Br_2 bei Zimmertemperatur unter einer Wärmetönung von 16 880, nach Berthelot von 17 200 cal. Auf $T = 0$ und festes Br_2 umgerechnet, erhält man mittels des von Suhrmann und v. Lüde[3]) angegebenen Wertes für J_{290} (5753 cal): 13 147 bzw. 13 467 cal.

[1]) ZS. f. phys. Chem. **40**, 158, 1902.
[2]) Siehe Bodenstein und Geiger, ZS. f. phys. Chem. **49**, 72, 1904.
[3]) Nachfolgende Abhandlung.

Mittels der von den gleichen Autoren gefundenen Verdampfungswärme A_0 (10980 cal) folgt hieraus:

$$W_0 = 24127 \text{ bzw. } 24447 \text{ cal.}$$

Gleichgewicht. Zur Verfügung stehen allein einige von Bodenstein und Geiger[1]) (B. u. G.) gemessenen Werte der EMK der Bromwasserstoffkette, sowie Dissoziationsmessungen von Vogel v. Falkenstein[2]) (F.) bei hoher Temperatur, die nach der Löwensteinschen Methode der halbdurchlässigen Wand ausgeführt wurden. An den unmittelbaren Ergebnissen des letztgenannten Autors ist noch eine erheblich ins Gewicht fallende Korrektur wegen der Dissoziation des Broms in die Atome anzubringen.

Beobachter	T	$\log K_p$ beob.	i_k	
			$W_0 = 24080$	$W_0 = 22600$
B. u. G.	303	$-18{,}42 \pm 0{,}07$	$-1{,}13$	$-2{,}00$
F.	1297	$-5{,}53$	$-1{,}92$	$-2{,}15$
F.	1381	$-5{,}45$	$-1{,}98$	$-2{,}20$
F.	1495	$-5{,}22$	$-2{,}17$	$-2{,}35$

$$\Delta_1 i_k = 0{,}30;\ \Delta_2 i_k < 0{,}10;\ \Delta_3 i_k = 0{,}30;\ \Sigma \Delta i = 0{,}45.$$

Selbst mittels der kleineren Thomsenschen Wärmetönung lassen sich die Messungen Bodensteins und Vogel v. Falkensteins nicht miteinander in Einklang bringen. Hierzu wäre eine Verkleinerung der Wärmetönung um mindestens 1600 cal erforderlich, die weit außerhalb der Fehlergrenze liegt. Es bleibt daher nur übrig, anzunehmen, daß die K_p-Messungen eines der Autoren durch einen erheblichen Fehler entstellt sind. Da es wahrscheinlicher ist, daß die Messungen der EMK bei Zimmertemperatur zutreffend sind, als die K_p-Bestimmungen nach der Methode der halbdurchlässigen Wand, die ja auch bei der Messung der Dissoziation des HCl recht fehlerhafte Werte lieferte, kann den letzteren bei der Bildung des endgültigen Ergebnisses nur ein geringes Gewicht beigelegt werden.

Ergebnis: $$i_k = -1{,}25 \pm 0{,}45.$$

e) Jodwasserstoffbildung aus den Elementen:

$$H_2 + J_2 = 2\,HJ.$$

Wärmetönung. Die Bildungswärme von gasförmigem Jodwasserstoff aus festem Jod und gasförmigem Wasserstoff beträgt bei 290° nach

[1]) Siehe Bodenstein und Geiger, ZS. f. phys. Chem. **49**, 72, 1904.
[2]) Ebenda **68**, 270, 1909.

Thomsen — 12070, nach Berthelot — 12800 cal, bei $T = 0$ erhält man unter Verwendung der Angaben Langes[1]) für den Wärmeinhalt des festen Jods:

$$W_0' = -12070 \text{ (bzw. } 12800) - 3054 + 2028 = -13100 \text{ (bzw. } 13830) \text{ cal.}$$

Mittels der in der vorangehenden Abhandlung angegebenen Verdampfungswärme des Jods bei $T = 0$ (15780 cal) folgt somit:

$$W_0 = 1950 \text{ (bzw. } 2680) \text{ cal.}$$

Gleichgewicht. Die zahlreichen K_p-Bestimmungen Bodensteins[2]) (B.) zwischen 556° und 781° werden bei tiefen Temperaturen durch Messungen der EMK der Jodwasserstoffkette Stegmüllers[3]) (St.) ergänzt, deren Anschluß an die Bodensteinschen Messungen indessen mangelhaft ist. Wiederum fallen die oberhalb 1200° mittels der Löwensteinschen Methode der halbdurchlässigen Wand ausgeführten K_p-Bestimmungen Vogel v. Falkensteins[4]) bei Berücksichtigung der Dissoziation des J_2 in die Atome heraus, doch ist die Abweichung hier geringer als beim HCl und HBr[5]).

Beobachter	T	log K_p beob.	i_k		
			$W_0 = 1950$	$W_0 = 2315$	$W_0 = 1700$
St.	304,6	— 2,898	— 1,662	— 1,402	— 1,846
St.	328,2	— 2,667	— 1,550	— 1,306	— 1,720
St.	354,6	— 2,428	— 1,428	— 1,203	— 1,786
B.	556	— 1,926	— 1,487	— 1,334	— 1,588
B.	575	— 1,910	— 1,507	— 1,367	— 1,604
B.	601	— 1,869	— 1,512	— 1,379	— 1,605
B.	629	— 1,835	— 1,511	— 1,395	— 1,610
B.	647	— 1,800	— 1,514	— 1,392	— 1,601
B.	666	— 1,775	— 1,518	— 1,398	— 1,602
B.	683	— 1,752	— 1,520	— 1,404	— 1,602
B.	700	— 1,723	— 1,513	— 1,399	— 1,593
B.	716	— 1,702	— 1,514	— 1,402	— 1,592
B.	760,2	— 1,631	— 1,497	— 1,391	— 1,569
B.	781	— 1,603	— 1,492	— 1,391	— 1,564
F.	[1295	— 1,400	— 1,645	— 1,584	— 1,695]
F.	[1490	— 1,375	— 1,698	— 1,636	— 1,736]

$\Delta_1 i_k < 0{,}01$; $\Delta_2 i_k = 0{,}05$; $\Delta_3 i_k = 0{,}10$; $\Sigma \Delta i_k = 0{,}12$.

[1]) ZS. f. phys. Chem. **110**, 343, 1924.
[2]) Ebenda **29**, 295, 1899.
[3]) ZS. f. Elektrochem. **18**, 690, 1909.
[4]) ZS. f. phys. Chem. **68**, 270, 1909.
[5]) Die naheliegende Annahme eines Anstiegs der Molwärmen des J_2-Dampfes über den Wert $9/2\,R$ hinaus würde keine bessere Einpassung der korrigierten Vogel v. Falkensteinschen K_p-Werte bewirken.

Während die Bodensteinschen i_k-Werte, die für die eigentliche Beurteilung nahezu allein ins Gewicht fallen, mit dem Berthelotschen W_0-Wert eine recht gute Konstanz aufweisen, führt bereits eine Vermehrung von W_0 um die Hälfte der Differenz des Berthelotschen und Thomsenschen Wertes zu einer merklichen Verschlechterung. Eher noch scheint eine Verminderung von W_0 um einen Betrag bis etwa 250 cal statthaft.

Ergebnis: $i_k = -1{,}51 \pm 0{,}12$,
$W_0 = 1950$ cal.

f) Zerfall des Stickoxyds:

$$2\,NO = N_2 + O_2.$$

Wärmetönung. Da Berthelot und Thomsen[1]) zu genau dem gleichen Ergebnis gelangen, beträgt der Fehler desselben vermutlich nicht mehr als etwa 200 cal.

$$W = W_0 = 43\,200 \text{ cal.}$$

Gleichgewicht. K_p nach Nernst[2]) (N_1), Jellinek[3]) (J.). Die von Nernst (N_2) aus den Finckhschen Explosionsversuchen berechneten K_p-Werte wurden nach den Angaben Wolokitins[4]) um 50 Proz. verkleinert. Da die bei sehr hohen Temperaturen auszuführende Messung dieses Gleichgewichts aus verschiedenen Gründen besondere Schwierigkeiten verursachte, muß den Ergebnissen ein größerer Fehler als den übrigen Gleichgewichten zugestanden werden.

Beobachter	T	$\log K_p$ beob.	i_k $W_0 = 49\,200$
N_1	1811	− 4,08	+ 1,10
J.	1877	− 3,97	+ 1,03
J.	2023	− 3,41 bis 3,79	+ 0,84 bis 1,22
N_1	2033	− 3,61	+ 1,02
N_1	2195	− 3,29	+ 0,98
N_2	2580	− 2,79	+ 0,83
N_2	2675	− 2,71	+ 0,77

$\Delta_1 i_k = 0{,}25$; $\Delta_2 i_k < 0{,}05$; $\Delta_3 i_k < 0{,}05$; $\Sigma \Delta i_k = 0{,}30$.

Ergebnis: $i_k = + 0{,}95 \pm 0{,}30$.

[1]) ZS. f. anorg. Chem. **49**, 225, 1906.
[2]) Ebenda, S. 229.
[3]) Ebenda **45**, 126, 1905.
[4]) ZS. f. Elektrochem. **16**, 826, 1906.

g) Kohlensäurebildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff:

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2.$$

Wärmetönung:

$$W_{293,5} = 135\,920 \text{ cal nach J. Thomsen},$$
$$W_0 = 134\,250.$$

Nach dem beim Wassergasgleichgewicht erhaltenen Ergebnis ist es wahrscheinlich, daß diese Werte etwas zu hoch sind.

Gleichgewicht. K_p nach Langmuir[1]) (L.), Nernst und v. Wartenberg[2]) (N. W.), Bjerrum[3]) (B.) Die unmittelbaren K_p-Messungen sind weniger zahlreich und offenbar erheblich weniger sicher, als bei zahlreichen anderen Gleichgewichten. Einige von Bjerrum oberhalb 2900° angegebenen K_p-Werte fallen vollständig heraus, so daß sie hier nicht berücksichtigt werden konnten.

Beobachter	T	$\log K_p$ beob.	i_k	
			$W_0 = 134\,250$	$W_0 = 132\,850$
L.	1443	− 11,10	− 0,47	− 0,68
N. W.	1478	− 10,67 *)	− 0,52	− 0,73
		− 10,91 **)	− 0,76	− 0,97
L.	1498	− 10,26	− 0,37	− 0,58
L.	1565	− 9,84	− 0,79	− 0,99
B.	2640	− 2,17	− 0,80	− 0,92
B.	2879	− 0,63	[− 0,20	− 0,31]

*) Korrigiert. — **) Direkt beobachtet.

$$\Delta_1 i_k = 0{,}1;\ \Delta_2 i_k = 0{,}15;\ \Delta_3 i_k = 0{,}2;\ \Sigma \Delta i_k = 0{,}3.$$

Wenn auch infolge der geringen Anzahl und der starken unregelmäßigen Streuung der K_p-Werte die Beurteilung der mittels verschiedener Wärmetönungen erhaltenen i_k-Werte auf ihre Konstanz hin erschwert ist, so scheint doch in Übereinstimmung mit dem beim Wassergas erhaltenen Ergebnis ein kleinerer Wert von W_0 auch hier den Vorzug zu verdienen. Infolge des bei der Wassergasreaktion erhaltenen i_k-Wertes wird der Gesamtfehler Δi_k noch etwas kleiner, als oben angegeben.

Ergebnis:

$$i_k = + 0{,}8 \pm 0{,}25,$$
$$W_0 = 133250 \text{ cal}.$$

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1357, 1906.
[2]) ZS. f. phys. Chem. **56**, 548, 1906.
[3]) Ebenda **79**, 537. 1912.

h) Wassergasgleichgewicht:

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2.$$

Wärmetönung. Aus der auf 293,5° umgerechneten Wärmetönung 115560 cal der Wasserdampfbildung und dem Thomsenschen Wert für die Kohlensäurebildung aus CO ergibt sich:

$$W_{293,5} = 10167 \text{ cal},$$
$$W_0 = 10060 \text{ „}$$

Gleichgewicht. K_p nach Engels[1]) (E.), Hahn[2]) (H.), Allner[3]) (A.), Haber und Richard[4]) (H. R.). Die Ergebnisse der vier genannten Beobachter schließen sich gut aneinander an. Die Zahlen Boudouards[5]) erweisen sich nicht als verwendbar.

Beobachter	T	log K_p beob.	i_k	
			$W_0 = 10060$	$W_0 = 9360$
E.	826	− 0,555	+ 0,978	+ 0,793
E.	828	− 0,561	0,967	0,782
E.	869	− 0,436	0,975	0,799
E.	881	− 0,454	0,922	0,749
H.	959	− 0,272	0,925	0,765
H.	1059	− 0,076	0,929	0,784
E.	1159	+ 0,078	0,917	0,785
H.	1259	0,196	0,895	0,773
H.	1359	0,291	0,900	0,788
A.	1453	0,378	0,898	0,793
A.	1507	0,391	0,867	0,768
A.	1519	0,418	0,884	0,784
H. R.	1528	0,427	0,895	0,795
H. R.	1578	0,447	0,871	0,775
H. R.	1597	0,467	0,878	0,783
A.	1635	0,491	0,872	0,778
H. R.	1643	0,502	0,877	0,783
H. R.	1783	0,567	0,857	0,771
H. R.	1798	0,606	0,889	0,803

$\Delta_1 i_k < 0{,}05$; $\Delta_2 i_k = 0{,}07$; $\Delta_3 i_k = 0{,}10$; $\Sigma \Delta i_k = 0{,}12$.

Aus der sich über ein recht großes Temperaturintervall erstreckenden Reihe der K_p-Werte, deren Streuung relativ gering ist, geht mit voller Deutlichkeit hervor, daß der kalorimetrische W_0-Wert zu hoch sein muß. Befriedigende Konstanz wird erst erreicht mit einem um 700 cal

[1]) Journ. f. Gasbel. **62**, 477 u. 493, 1919.
[2]) ZS. f. phys. Chem. **44**, 513, 1903.
[3]) Dissertation Karlsruhe 1905.
[4]) ZS. f. anorg. Chem. **38**, 5, 1904.
[5]) Bull. soc. chim. Paris (3) **25**, 484, 1901.

kleineren Wert. Gibt man letzterem etwa das doppelte Gewicht als der kalorimetrischen Wärmetönung, so folgt als

Ergebnis: $i_k = +0{,}82 \pm 0{,}12$,
$W_0 = 9560$ cal.

Aus den i_k-Werten des Wassers und Kohlensäurebildung erhält man:

$$i_k = \frac{-0{,}8 \pm 0{,}3}{2} + \frac{2{,}45 \pm 0{,}1}{2} = +0{,}82 \pm 0{,}15.$$

Diese Übereinstimmung ermöglicht es, die relativ beträchtlichen Fehler des i_k-Wertes der CO_2-Bildung als etwas kleiner als oben angegeben, etwa zu $\pm 0{,}25$ anzunehmen.

i) Deaconprozeß:

$$4\,HCl + O_2 = 2\,Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Wärmetönungen. Aus den Wärmetönungen der Wasserdampf- und Chlorwasserstoffbildung ergibt sich:

$W_{288} = 115\,560 - 88\,000 \pm 200 = 27\,500 \pm 200$ cal,
$W_0 = 26\,330 \pm 200$ cal.

Gleichgewicht. K_p nach Lewis[1]) (L.), Marmier[2]) (M.) und Vogel v. Falkenstein[3]) (F.).

Beobachter	T	$\log K_p$ beob.	i_k	
			$W_0 = 26\,330$	$W_0 = 26\,530$
L.	[625	$-2{,}49$	$+0{,}02$	$+0{,}09$]
L.	[659	$-1{,}90$	$+0{,}12$	$+0{,}19$]
L.	[692	$-1{,}52$	$+0{,}05$	$+0{,}11$]
M.	703	$-1{,}61$	$-0{,}17$	$-0{,}11$
F.	723	$-1{,}41$	$-0{,}21$	$-0{,}15$
M.	753	$-1{,}34$	$-0{,}48$	$-0{,}42$
F.	873	$+0{,}0$	$-0{,}27$	$-0{,}22$
F.	923	$+0{,}40$	$-0{,}25$	$-0{,}20$
		Mittel *)	$-0{,}26$ *)	$-0{,}20$ *)

*) Unter geringerer Bewertung der Zahlen Marmiers.

$\Delta_1 i_k = 0{,}1$; $\Delta_2 i_k = 0{,}05$; $\Delta_3 i_k = 0{,}07$; $\Sigma \Delta i_k = 0{,}14$.

Wollte man die Zahlen Lewis' mit den übrigen wenigstens teilweise in Einklang bringen, so müßte man die Wärmetönung in einem Umfange

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 10, 1380, 1906.
[2]) ZS. f. angew. Chem. **10**, 105, 1897.
[3]) ZS. f. Elektrochem. **12**, 41, 1906; ZS. f. phys. Chem. **59**, 313—335, 1907; **65**, 371—379, 1909.

ändern, der nicht mehr mit der Größe ihres Fehlerbereichs von W_0 vereinbar ist. Um die übrigbleibenden i_k-Werte Marmiers und Vogel v. Falkensteins zu einer einigermaßen befriedigenden Konstanz zu bringen, müßte man die Wärmetönung nicht unerheblich, um etwa 500 cal, erniedrigen. Die Herstellung des Anschlusses an den i_k-Wert der Chlorwasserstoffbildung erfordert indessen im Gegenteil unbedingt eine kleine Erhöhung der Wärmetönung, wenn durch dieselbe auch die Konstanz der i_k-Werte sogar noch ein wenig verschlechtert wird.

Ergebnis: $i_k = -0{,}20 \pm 0{,}14$,
$W_0 = 26\,530$ cal.

Die wahrscheinlichsten i_k-Werte der Wasserdampf- und Chlorwasserstoffbildung führen nunmehr zu den gleichen i_k-Werten des Deaconprozesses, nämlich:

$$i_k = -2{,}45 + 2{,}25 = -0{,}20.$$

k) Methanbildung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff:

$$CO + 3\,H_2 = CH_4 + H_2O.$$

Die Wärmetönung der Reaktion erhält man aus den Verbrennungswärmen des Kohlenoxyds, des Wasserstoffs und des Methans. Für erstere wurde nach den bei der Wassergasreaktion und Boudouardschen Reaktion gemachten Erfahrungen von vornherein der gegenüber der Thomsenschen Messung um 500 cal erniedrigte Wert, für letztere der unveränderte Thomsensche Wert benutzt:

$$W_{290} = 50\,100, \quad W_0 = 46\,600 \pm 1000 \text{ cal}.$$

Gleichgewicht. Eine sorgfältige Messung der K_p-Werte wurde kürzlich von Jacob[1]) im Laboratorium von Prof. B. Neumann

T	$\log K_p$ beob.	i_k $W_0 = 46\,600$
1133	2,37	— 6,41
1173	2,75	— 6,40
1213	3,09	— 6,38
1253	3,45	— 6,33
1307	4,06	— 6,12
1325	4,31	— 5,99
	Abgerundetes Mittel	— 6,25

$\Delta_1 i_k = 0{,}20$; $\Delta_2 i_k = 0{,}10$; $\Delta_3 i_k = 0{,}20$; $\Sigma \Delta i_k = 0{,}30$.

[1]) Dr.-Ing.-Dissertation, Breslau 1924.

ausgeführt. Die Konstanz der bei den tieferen Temperaturen erhaltenen K_p-Werte ist recht befriedigend, während die beiden letzteren K_p-Werte etwas herausfallen; doch stehen gerade hier die hier sich ergebenden i_k-Werte mit den Ergebnissen anderer Reaktionen besser im Einklang, als die bei tieferen Temperaturen erhaltenen Zahlen.

Bei der Mittelwertsbildung des Endergebnisses wurden daher sämtliche Messungen gleichmäßig bewertet.

Ergebnis: $i_k = -6{,}25 \pm 0{,}30$.

Aus der Boudouardschen Reaktion, der Kohlenoxydverbrennung, der Methanbildung und der Wasserstoffverbrennung ergibt sich

$$i_k = -0{,}85 + \frac{0{,}8}{2} - 4{,}45 - \frac{245}{2} = -6{,}12,$$

ein Wert, der mit dem direkt gefundenen innerhalb des unmittelbar durch K_p bedingten Fehlerbereichs übereinstimmt.

l) Methanbildung aus Kohlensäure und Wasserstoff:

$$CO_2 + 4\,H_2 = CH_4 + 2\,H_2O.$$

Die Wärmetönung ergibt sich unmittelbar als Differenz der vierfachen Bildungswärme des Wasserdampfes und der Methanverbrennung (Thomsenscher Wert):

$$W_{291} = 40450; \quad W_0 = 37100 \pm 800 \text{ cal}.$$

Gleichgewicht nach Messungen von Mayer und Henseling[1]) (H.), sowie Jacob (J.). Die Übereinstimmung der K_p-Werte ist befriedigend, indessen ist das Temperaturintervall zu klein, um über die Wärmetönung etwas Sicheres aussagen zu können.

Beobachter	T	$\log K_p$ beob.	i_k $W_0 = 37100$
H.	681	— 3,13	— 6,90
J.	709	— 2,64	— 6,97
H.	765	— 1,69	— 7,03
J.	773	— 1,58	— 7,02
		Abgerundetes Mittel	— 7,00

$\Delta_1 i_k = 0{,}05$; $\Delta_2 i_k = 0{,}03$; $\Delta_3 i_k = 0{,}23$; $\Sigma \Delta i_k = 0{,}25$.

Ergebnis: $i_k = -7{,}00 \pm 0{,}25$.

[1]) Journ. f. Gasbel. **52**, 166 u. 194, 1909.

Aus der Boudouardschen Reaktion, der Kohlenoxydverbrennung, der Methanbildung und Wasserstoffverbrennung folgt in diesem Falle

$$i_k = -0{,}85 + 0{,}8 - 4{,}45 - 2{,}45 = -6{,}95.$$

Der i_k-Wert der Methanbildung aus Kohlenoxyd sollte sich von dem der Methanbildung aus Kohlensäure durch den i_k-Wert der Wassergasreaktion unterscheiden. Man findet

$$-6{,}25 + 7{,}00 = +0{,}75 \text{ an Stelle von } +0{,}82.$$

m) Boudouardsche Reaktion:

$$2\,CO = C + CO_2.$$

Wärmetönung. Aus dem Thomsenschen Wert der Kohlenoxydverbrennung und dem Mixterschen Wert für die Verbrennung von Acetylenruß zu Kohlensäure erhält man:

$$W_{290} = 135\,920 - 94\,730 = 41\,190 \text{ cal},$$
$$W_0 = 39\,580 \text{ cal}.$$

Auf Grund der bei der Wassergasreaktion erhaltenen Ergebnisse ist indessen eine um etwa 1000 cal geringere Wärmetönung, somit

$$W_0 = 38\,600 \text{ cal}$$

wahrscheinlicher.

Für die Molwärme bzw. die Funktion Φ des Kohlenstoffs wurden die von H. Miething für Graphit angegebenen Zahlen unverändert benutzt, was auf Grund der nahen Übereinstimmung einerseits der Verbrennungswärme des Acetylenrußes mit der des Graphits, andererseits der spezifischen Wärme des Graphits mit der des im Koks enthaltenen Kohlenstoffs[1]) berechtigt erschien. Übrigens ist Φ in vielen Fällen nicht erheblich größer als Φ', so daß in Anbetracht der etwa 10 proz. Unsicherheit der letzteren Größe eine genauere Kenntnis der Molwärmen der bei der Boudouardschen Reaktion auftretenden Kohlenstoffmodifikation nur wenig zur Steigerung der Gesamtgenauigkeit beitragen würde.

Gleichgewicht. Aus den bis 1273° in großer Anzahl vorhandenen K_p-Messungen, die eine zum Teil recht erhebliche Streuung zeigen, wurden von vornherein diejenigen ausgeschieden, die von dem mittleren Verlauf der K_p-Kurve eine größere Abweichung zeigten. Es blieb übrig eine

[1]) Terres und Schaller, Journ. f. Gasbel. **65**, 761, 780, 800, 818, 852, 1922.

Anzahl von Werten, die von Boudouard[1]) (B.), Schraube[2]) (S.), Meyer und Jakoby[3]) (M.) herrühren. Die oberhalb 1273° erhaltenen Zahlen Rheed und Whealers zeigen einen starken Gang, der nicht zu beseitigen ist und ihre Verwendung daher ausschließt.

Beobachter	T	log K_p beob.	i_k	
			$W_0 = 39\,580$	$W_0 = 38\,330$
B.	973	— 0,08	— 0,59	— 0,87
M.	973	— 0,05	— 0,56	— 0,84
M.	1023	+ 0,38	— 0,59	— 0,86
M.	1073	0,76	— 0,59	— 0,84
B.	1123	1,17	— 0,58	— 0,82
Sch.	1123	1,18	— 0,57	— 0,81
Sch.	1173	1,489	— 0,61	— 0,84
B.	1223	1,896	— 0,70	— 0,92
M.	1223	1,710	— 0,69	— 0,91
B.	1273	1,991	— 0,70	— 0,91
Sch.	1273	1,991	— 0,70	— 0,91

$$\Delta_1 i_k = 0{,}05;\ \Delta_2 i_k = 0{,}08;\ \Delta_3 i_k = 0{,}15;\ \Sigma \Delta i_k = 0{,}18.$$

Wiederum zeigt sich, daß sich mittels eines gegenüber der Thomsenschen Messung verkleinerten Wertes der Wärmetönung für die Kohlenoxydverbrennung eine erheblich bessere, wenn auch (ohne Überschreiten der als zulässig angesehenen Fehlergrenze) noch keine vollständige Konstanz der i_k-Werte erzielen läßt.

Ergebnis:
$$i_k = -0{,}85 \pm 0{,}18,$$
$$W_0 = 38\,600 \text{ cal}.$$

n) Bildung des Methans aus den Elementen:

$$C + 2H_2 = CH_4.$$

Wärmetönung. Die Wärmetönung der Methanbildung ergibt sich als Differenz der Verbrennungswärmen des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs einerseits und der des Methans andererseits. Während die beiden erstgenannten Zahlen genau bekannt sind (für die Kohleverbrennung wird wieder der Mixtersche Wert benutzt), haftet der Verbrennungswärme des Methans von vornherein eine erhebliche Unsicherheit an, da die

[1]) Ann. chim. phys. (7) **24**, 1—53, 1901.

[2]) Arndt und Schraube, Nernst-Festschrift, S. 46—52, 1912; Schraube, Diss. Berl. Techn. Hochschule 1911.

[3]) Journ. f. Gasbel. **52**, 282 u. 305, 1909.

diesbezüglichen Zahlen Thomsens und Berthelots sich um 1600 cal voneinander unterscheiden. Man erhält entweder

$$W_{288} = 19590; \quad W_0 = 17650 \text{ cal (Thomsen)}$$

oder

$$W_{288} = 17990; \quad W_0 = 16050 \text{ cal (Berthelot).}$$

Gleichgewicht. Die Mehrzahl der K_p-Bestimmungen der Methanbildung trägt einen mehr qualitativen Charakter. Für die vorliegende Berechnung kommen nur die Ergebnisse Mayers und Altmayers[1]) (M. u. A.) sowie Coward und Wilsons[2]) (C. u. W.) in Frage, die sich gut aneinander anschließen.

Beobachter	T	$\log K_p$ beob.	i_k	
			$W_0 = 17650$	$W_0 = 16050$
M. u. A.	748	− 0,81	− 4,51	− 4,98
	779	− 0,58	− 4,55	− 5,00
	809	− 0,45	− 4,64	− 5,08
	840	− 0,13	− 4,55	− 4,97
	850	0,11	− 4,37	− 4,79
	880	0,24	− 4,45	− 4,84
	898	0,47	− 4,33	− 4,72
C. u. W.	1123	1,58	− 4,33	− 4,64
	1273	1,95	− 4,48	− 4,76
	1373	2,22	− 4,50	− 4,75
		Mittel . . .	− 4,47	− 4,87

$$\Delta_1 i_k = 0{,}10; \quad \Delta_2 i_k = 0{,}10; \quad \Delta_3 i_k = 0{,}20; \quad \Sigma \Delta i_k = 0{,}25.$$

Die Verwendung der Thomsenschen Wärmetönung führt zu einer so viel besseren Konstanz der i_k-Werte als die der Berthelotschen, daß ersterer unbedingt der Vorzug gegeben werden muß. Allerdings ist dieses Ergebnis davon abhängig, daß die Molwärme, die ziemlich stark ins Gewicht fällt, durch (6) richtig wiedergegeben wird; um die Berthelotsche Wärmetönung als möglich erscheinen zu lassen, müßte der Temperaturanstieg der Molwärme des Methans gegenüber den Messungen Dixons noch erheblich langsamer erfolgen, als die Darstellung durch Gl. (6). Dies anzunehmen, liegt zurzeit keinerlei Anlaß vor. Der mittlere Fehler der Wärmetönung wird auf ± 800 cal geschätzt.

Ergebnis: $i_k = -4{,}47 \pm 0{,}25$,
$W_0 = 17650$ cal.

[1]) Journ. f. Gasbel. **52**, 326, 1909; Ber. d. D. Chem. Ges. **40**, 2134, 1907.
[2]) Journ. chem. soc. **115**, 326, 1919.

o) Dissoziation des Calciumhydroxyds:

$$CaO + H_2O_{dampf} = Ca(OH)_2.$$

Wärmetönung der Hydratation des CaO mit flüssigem Wasser nach Berthelot 15100, nach Thomsen 15540, nach Drägert[1]) 15175 cal bei 288°. Unter Verwendung des Mittelwertes erhält man daher

$$W_{288} = 15270 + 10600 = 25870 \text{ cal},$$
$$W_0 = 25150 \text{ cal}.$$

Molwärmen und Φ des CaO und $Ca(OH)_2$ nach H. Miething. Dissoziationsspannungen nach Drägert[1]).

T	$\log p_{H_2O}$ beob.	i_k	
		$W_0 = 25150$	$W_0 = 25450$
574,1	0,425	− 2,11	− 1,99
613,7	1,023	− 2,13	− 2,02
663,9	1,670	− 2,08	− 1,98
717,1	2,244	− 2,08	− 1,99

$\Delta_1 i_k = 0{,}02$; $\Delta_2 i_k = 0{,}11$; $\Delta_3 i_k = 0{,}10$; $\Sigma \Delta i_k = 0{,}15$.

Ergebnis:
$$i_k = -2{,}00 \pm 0{,}15,$$
$$W_0 = 25420 \text{ cal}.$$

p) Hydratation des Kupfersulfats:

$$CuSO_4 + H_2O_{dampf} = CuSO_4 \cdot H_2O.$$

Wärmetönung der Hydratation durch flüssiges Wasser bei 20° nach Thomsen 6480, nach Schottky[2]) 6620, nach Siggel[3]) 6570, daher im Mittel für die Hydratation durch Wasserdampf:

$$W_{293} = 17100 \pm 60 \text{ cal},$$
$$W_0 = 15890 \pm 60 \text{ „}$$

Molwärmen nach Nernst und Schwers[4]), Φ durch eigene graphische Auswertung.

Dissoziationsdrucke nach Siggel[3]).

Die Konstanz der i_k-Werte ist zwar sehr befriedigend, doch ist das Temperaturintervall zu gering, um hieraus einen sicheren Rückschluß auf die Richtigkeit von W_0 ziehen zu können. Da indessen $\Delta_3 i_k$ auf Grund

[1]) Diss. Berlin 1914.
[2]) ZS. f. phys. Chem. **64**, 415, 1908.
[3]) ZS. f. Elektrochem. **19**, 340, 1913; Dissert. Berlin 1913.
[4]) Berl. Akad. Ber. 1914, S. 355.

der Übereinstimmung der kalorimetrischen Messungen ohnehin sehr klein ist, liegt hierzu vorläufig kein Bedürfnis vor, solange nicht $\Delta_2 i_k$ durch eine genauere Kenntnis der Molwärmen innerhalb des gesamten Bereichs,

T	$\log p_{H_2O}$ beob.	i_k $W_0 = 15890$
372	0,78	− 2,11
383	1,08	− 2,12
403,9	1,58	− 2,10
410,2	1,73	− 2,11
420,4	1,96	− 2,11

$\Delta_1 i_k < 0{,}02$; $\Delta_2 i_k = 0{,}10$; $\Delta_3 i_k = 0{,}04$; $\Sigma \Delta i_k = 0{,}12$.

namentlich bei höheren Temperaturen, wesentlich herabgedrückt werden kann.

Ergebnis: $i_k = -2{,}11 \pm 0{,}12$.

q) Dissoziation des Quecksilberoxyds:

$$2\,Hg_{dampf} + O_2 = 2\,HgO.$$

Wärmetönung. Die Bildungswärme des Quecksilberoxyduls aus flüssigem Quecksilber und gasförmigem Sauerstoff beträgt bei Zimmertemperatur nach Thomsen 44000, nach Varet 43000, nach Broenstedt 43200 ± 200 cal. Verwendet man letzteren Wert, so erhält man

$$W_0 = 43200 - 4324 - 2020 + 4164 = 40970 \text{ cal}$$

für die Reaktion zwischen festem Hg und mittels des von Simon[1]) angegebenen Wertes für die Verdampfungswärme Δ_0 des Hg:

$$W_0 = 40970 + 31070 = 72040 \pm 250 \text{ cal}$$

für die Dissoziation des HgO in gasförmige Stoffe.

Molwärme des HgO und Φ nach H. Miething. Nach hohen Temperaturen zu wurde die angegebene Tabelle durch lineare Extrapolation der Molwärme ergänzt.

Dissoziationsspannungen des HgO wurden von Taylor und Hulett[2]) (T. u. H.) sowie Pélabon[3]) (P.) gemessen. Wenn man die EMK der Knallgaskette als sichergestellt ansieht, kann man noch einen weiteren Wert für die Dissoziationsspannung hinzunehmen, der sich aus der EMK der HgO-Elektrode bei Zimmertemperatur ergibt. Nach

[1]) ZS. f. phys. Chem. **107**, 279, 1923.
[2]) Journ. phys. chem. **17**, 565, 1913.
[3]) C. R. **128**, 825, 1899.

Allmand[1]) erhält man auf diese Weise bei $T = 291$ für p'_{O_2} bei Gegenwart gesättigten Hg-Dampfes $6 \cdot 10^{-22}$ Atm. und daher aus der Formel:

$$K_p = p^2_{\text{Hg ges.}}\, p'_{O_2} = p^2_{\text{Hg unges.}}\, p_{O_2} = 4\, p^3_{O_2},$$

für den Partialdruck des O_2 in Abwesenheit von flüssigem Hg: $p_{O_2} = 10^{-8{,}30}$ mm.

Der Einfachheit wegen ist in der folgenden Tabelle an Stelle von $\log K_p$ der Logarithmus des Sauerstoffpartialdruckes (d. h. des dritten Teils des gesamten Dissoziationsdruckes): $\log p_{O_2} = \frac{1}{2} \log K_p - \frac{\log 4}{3}$ angegeben. An Stelle von i erhält man dementsprechend für das konstante Glied der Gl. (1a): $i''_k = \frac{i_k - \log 4}{3}$.

Beobachter	T	$\log p_{O_2}$ beob.	i''_k	
			$\frac{W_0}{3} = 24010$	$\frac{W_0}{3} = 24250$
A.	291	− 8,30	1,20	1,37
T. u. H. . .	633	+ 1,47	1,21	1,29
	673	1,89	1,13	1,21
	713	2,33	1,15	1,22
	753	2,72	1,18	1,25
P.	773	2,99	1,27	1,34
	783	3,14	1,33	1,40
	853	3,56	1,23	1,29
	[883	3,71	1,16	1,24]

$\Delta_1 i''_k = 0{,}04$; $\Delta_2 i''_k = 0{,}04$[2]); $\Delta_3 i''_k = 0{,}04$; $\Sigma \Delta i''_k = 0{,}06$.

Läßt man den höchsten von Pélabon gemessenen Wert beiseite, dessen Verwendung infolge des hohen Druckes ohne Korrekturen kaum statthaft erscheint, so führt der oben angegebene W_0-Wert zu einem trotz der starken Streuung deutlich erkennbaren Anstieg von i''_k. Eine Zugabe von 240 cal für $\frac{W_0}{3}$ scheint indessen bereits reichlich bemessen zu sein. Als wahrscheinlichster Wert wird daher $\frac{W_0}{3} = 24\,100$ angenommen, der noch innerhalb des von Broenstedt angegebenen Fehlerbereichs liegt; ihm entspricht ein i''_k-Wert von + 1,24.

Ergebnis: $i_k = + 4{,}32 \pm 0{,}18$,
$W_0 = 72\,300$ cal.

[1]) ZS. f. Elektrochem. **16**, 104, 1910.
[2]) Fehler von Φ zu $1^1/_2$ Proz. angenommen.

r) Dissoziation des Calciumcarbonats:

$$CaO + CO_2 = CaCO_3.$$

Wärmetönung. Die Mehrzahl der Autoren (Berthelot, Thomsen, de Forcrand) finden für W_{290} Werte in der Nähe von 42000 cal; nur v. Kohner[1]) gibt einen erheblich niedrigeren Wert (39700) an. Man hat somit zunächst die Wahl zwischen

$$W_{290} = 42000; \quad W_0 = 41800 \text{ cal},$$
$$W_{290} = 39700; \quad W_0 = 39500 \quad ,,$$

Molwärme des CaO sowie Φ nach Miething; beim $CaCO_3$ wurde mit folgenden Daten gerechnet: $I_{300} = 3750$ cal, $\Phi_{300} = 11{,}25$, $C_p = 14{,}75 + 0{,}0182\,T$ [oberhalb 300°][2]).

Dissoziationsdrucke. Während bei einer früheren Berechnung[2]) nur die von v. Kohner[1]) (K.) bei tiefer Temperatur und die von Riesenfeld[3]) (R.) bei höherer Temperatur angegebenen Daten Verwendung fanden, wurden nunmehr auch die Ergebnisse Johnstons[4]) (J.) berücksichtigt.

Während die Messungen v. Kohners nur mit der von ihm selbst gemessenen Wärmetönung vereinbar sind und mit dieser sich befriedigend an die Zahlen Riesenfelds anschließen, verlangen die mit den Ergebnissen Riesenfelds gleichfalls hinreichend übereinstimmenden Messungen

Beobachter	T	log p beob.	i_k	
			$W_0 = 39500$	$W_0 = 41500$
K.	787	− 0,53	+ 0,57	+ 1,12
K.	865	+ 0,42	0,59	1,10
J.	873	0,37	0,46	0,96
J.	973	1,40	0,50	0,95
K.	1006	1,72	0,52	0,96
		1,80	0,60	1,04
J.	1023	1,83	0,51	0,94
R.	1073	2,28	0,59	1,00
J.	1073	2,22	0,53	0,94
R.	1123	2,57	0,56	0,95
J.	1123	2,57	0,56	0,95
J.	1171	2,88	0,58	0,95
R.	1181	2,88	0,52	0,89

$\Delta_1 i_k = 0{,}03$; $\Delta_2 i_k = 0{,}07$; $\Delta_3 i_k = 0{,}10$; $\Sigma \Delta i_k = 0{,}15$.

[1]) Dissert. Berlin 1914.
[2]) A. Eucken, ZS. f. phys. Chem. **100**, 159, 1922.
[3]) Journ. chim. phys. **7**, 561, 1909.
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 938, 1910.

Johnstons unbedingt eine erheblich höhere Wärmetönung, die dem kalorimetrischen Befund Thomsens usw. recht nahe kommt. Bemerkenswert ist, daß eine der von v. Kohner bei 1006° angegebenen Dissoziationsspannungen gleichfalls gut in die Reihe der i-Werte Johnstons hineinpaßt. Erteilt man bei der Mittelwertsbildung den aus den Zahlen Johnstons und Thomsens usw. hervorgehenden i_k-Werten ein erheblich höheres Gewicht als denen v. Kohners, so folgt als

Ergebnis: $i_k = +0{,}90 \pm 0{,}15$,
$W_0 = 41\,300$.

s) Reduktion des HgO durch Wasserstoff bei 273°:

$$H_2 + HgO = Hg + H_2O_{fest.}$$

Die Reaktion ist zuerst von v. Kohner und Winternitz[1]) eingehend thermodynamisch untersucht worden. An den von diesen Autoren angegebenen Zahlenwerten (in Klammern angegeben) sind indessen einige Änderungen anzubringen, die durch Unterschiede der ersteren gegenüber den Miethingschen Tabellen, insbesondere auch durch die von Simon[2]) bei sehr tiefen Temperaturen ausgeführte Messung der Molwärmen des Hg bedingt sind. Man erhält nunmehr:

$$i_k = +\log K_p + \frac{W_0}{4{,}571\,T} - 3{,}5\log 273 - \Phi_{HgO} + \Phi_{Hg} + \Phi_{H_2O}$$
$$= -34{,}463\ (34{,}463) + 38{,}29\ (38{,}21) - 6{,}19 - 1{,}84\ (1{,}92)$$
$$+ 2{,}21\ (2{,}065) + 0{,}96\ (0{,}996) = -1{,}03,$$

während v. Kohner und Winternitz $-1{,}303$ fanden. Wie man erkennt, ist die von diesen Autoren zu $\pm 0{,}15$ angegebene Fehlergröße unterschätzt worden. Da der veränderte Wert allein durch Änderungen der Molwärmen ($\Delta_2 i_k$) zustande kommt, während die Werte für $\log K_p$ und W_0 daher auch $\Delta_1 i_k$ und $\Delta_3 i_k$ unverändert bleiben, liegt, bevor letztere Größen nicht noch einmal nachgeprüft sind, keinerlei Anlaß vor, den Gesamtfehler kleiner als bisher einzuschätzen.

Da der gefundene i_k-Wert für ein $C_p = 5/2\,R$ des Wasserstoffs gilt, ist derselbe noch um $-2{,}60$ zu vermehren, falls man, wie es bei höheren Temperaturen zweckmäßig ist, mit $C_p = 7/2\,R$ rechnen will.

Ergebnis: $i_k = -3{,}63 \pm 0{,}15$.

---

[1]) Phys. ZS. **15**, 393, 1914.
[2]) ZS. f. phys. Chem. **107**, 279, 1923.

5. Wie bereits hervorgehoben wurde, lassen sich die j-Werte der einzelnen Gase aus den gemessenen i_k-Werten nicht eindeutig berechnen, da stets mehr Unbekannte als Gleichungen vorhanden sind. Dennoch ist es möglich, aus den in dieser und der vorangehenden Abhandlung erhaltenen Zahlen eine Reihe von Schlußfolgerungen zu ziehen.

a) Zunächst läßt sich feststellen, ob, wie es der Nernstsche Wärmesatz verlangt, S_0 stets gleich Null ist. In diesem Falle müßte immer $i_k = \Sigma i$ sein. Die nachfolgende Tabelle lehrt, daß diese Gleichung in einer Reihe von Fällen nicht erfüllt ist. Die Abweichungen sind so deutlich und zahlreich, daß dieses Ergebnis über jeden Zweifel erhaben ist [1]).

b) Unter der Annahme, daß die Formeln (18) und (19) der vorangehenden Abhandlung nicht für i, sondern für j gelten, läßt sich j für eine Anzahl von Gasen aus dem Molgewicht und dem Trägheitsmoment berechnen. Man erhält auf diese Weise folgende (abgerundete) Werte:

Gas	H_2	N_2	O_2	NO	CO	HCl	HBr	HJ	H_2O	CO_2
j_1	− 3,70	+ 0,15	+ 0,05	+ 0,20	+ 0,15	− 0,40	+ 0,20	+ 0,60	− 1,7	+ 1,0

Dabei ist der für Wasserstoff angegebene Wert unmittelbar aus Formel (18) berechnet und um die empirisch ermittelte Größe — 2,60 vermehrt.

Mittels dieser theoretischen j_1-Werte kann man nun i_k für die Reaktion b, f, g und h berechnen. Wie die Tabelle zeigt, besteht in keinem Falle Übereinstimmung. Die Unzulänglichkeit der Formeln (18) und (19), die sich schon aus dem Resultat der vorangehenden Abhandlung bei ihrer Anwendung auf i ergeben hatte, tritt hier, wo dieselben auf j bezogen wurden, sogar noch erheblich deutlicher zutage.

Da die Abweichungen nicht systematisch, sondern anscheinend regellos sind, gelangt man zu dem Eindruck, daß die Darstellung sowohl von i als auch von j durch die Formeln (18) und (19) nicht ausreicht, sondern daß in dieselben noch andere individuelle Größen eingehen müssen. Hierdurch wird das von Ladenburg u. a., insbesondere neuerdings von Simon für die Größe i einatomiger Stoffe

[1]) Anmerkung b. d. Korrektur. Wie kürzlich van de Sande Bakhuyzen (ZS. f. phys. Chem. **111**, 39, 1924) zeigte, ist offenbar die Sicherheit, mit der man aus Untersuchungen einer Reihe kondensierter Systeme eine Bestätigung des Nernstschen Wärmesatzes entnehmen zu können glaubte, nicht selten überschätzt worden.

Tabelle der i_k-, Σi- und Σj-Werte.

		Reaktion	i_k von	i_k bis	Σi von	Σi bis	Σj I	Σj II	Σj III	Σj IV
homogen	*a*	$3H_2 + N_2 = 2NH_3$	— 6,94	— 7,14	— 8,25	— 8,43	—	— 7,25	— 7,12	— 7,12
	b	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	— 2,35	— 2,55	— 2,90	— 3,02	— 3,90	— 2,40	— 2,37	— 2,37
	c	$H_2 + Cl_2 = 2HCl$	— 0,92	— 1,32	— 1,45	— 1,87	—	— 1,15	— 1,05	— 1,05
	d	$H_2 + Br_2 = 2HBr$	— 0,8	— 1,7	— 2,00	— 2,30	—	— 1,50	— 1,55	— 1,55
	e	$H_2 + J_2 = 2HJ$	— 1,38	— 1,62	— 2,04	— 2,68	—	— 1,70	— 1,68	— 1,68
	f	$N_2 + O_2 = 2NO$	+ 0,65	+ 1,25	+ 0,46	+ 0,76	+ 0,20	+ 0,65	+ 0,91	+ 0,61
	g	$2CO + O_2 = 2CO_2$	— 0,55	— 1,05	— 1,18	— 1,58	— 1,55	— 1,05	— 0,67	— 0,67
	h	$H_2O + CO \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	+ 0,70	+ 0,94	+ 0,69	+ 0,89	+ 1,12	+ 0,70	+ 0,79	+ 0,79
	i	$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$	— 0,06	— 0,34	± 0	+ 0,70	—	— 0,10	— 0,26	— 0,26
	k	$3H_2 + CO = CH_4 + H_2O$	— 5,95	— 6,55	— 6,75	— 7,00	—	— 6,07	— 5,98	— 6,27
	l	$4H_2 + CO_2 = CH_4 + 2H_2O$	— 6,75	— 7,25	— 7,52	— 7,80	—	— 6,77	— 6,77	— 7,07
heterogen	*m*	$2CO = C + CO_2$	— 0,68	— 1,03	— 0,83	— 1,19	—	— 0,77	— 0,41 (— 0,71)	— 0,71 (— 1,01)
	n	$C + 2H_2 = CH_4$	— 4,20	— 4,70	— 4,97	— 5,17	—	— 4,58	— 4,77 (— 4,47)	— 4,77 (— 4,47)
	o	2 Hg-Dampf[1]) $+ O_2 = 2HgO$	+ 4,14	+ 4,50	+ 4,35	+ 4,53	—	+ 4,50	+ 4,44	+ 4,44
	p	$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$	— 1,85	— 2,15	— 1,91	— 1,96	—	— 1,90	— 1,935	— 2,23
	q	$CuSO_4 + H_2O = CuSO_4 . H_2O$	— 1,99	— 2,23						
	r	$CaO + CO_2 = CaCO_3$	+ 0,75	+ 1,05	+ 0,85	+ 0,97	—	+ 0,83	+ 0,91	+ 0,61
	s	$H_2 + HgO = Hg + H_2O$ fest	— 3,47	— 3,78	— 3,655	— 3,715	—	— 3,40	$-3,38_5$	$-3,38_5$[2])
	t	$2Ag + Cl_2 = 2AgCl$[3])	+ 1,70 (+ 1,60)	+ 2,55 (+ 2,47)						
	u	$2Hg + Cl_2 = 2HgCl$[3])	+ 1,38 (+ 1,20)	+ 2,24 (+ 2,00)	+ 1,35	+ 1,67	—	+ 1,65	+ 1,81	+ 1,51
	v	$Pb + Cl_2 = PbCl_2$[3])	+ 1,52	+ 2,38						

[1]) *i* nach F. Simon, ZS. f. phys. Chem. **107**, 279, 1923. — [2]) Unter Berücksichtigung der Nullpunktsentropie des festen Wassers. — [3]) Nach K. Wohl, ZS. f. phys. Chem. **110**, 168, 1924. Die von uns berechneten i_k-Werte sind in Klammern angegeben. Die Differenz erklärt sich durch die Verwendung anderer Werte für die Wärmetönung und EMK. Was den Fehlerbereich anlangt, so nahmen wir einen etwas größeren Wert für $\Delta_3 i_k$ an, doch gelangen wir durch eine andere Art der Summation (vgl. Kohlrausch, Praktische Physik, 14. Aufl., S. 7) wieder etwa zu der Wohlschen Zahl.

ausgesprochene Ergebnis auf beide Größen i und j mehratomiger Stoffe ausgedehnt. Ein Argument für die Annahme Simons, daß die fragliche individuelle Größe in der Trennungsarbeit der Molekeln zu suchen sei, scheinen die hier erhaltenen Ergebnisse allerdings nicht zu erbringen.

c) Abgesehen von der Reaktion (*g*) und (*i*) tritt eine Diskrepanz zwischen i_k und Σi stets dann hervor, wenn Wasserstoff an der Reaktion beteiligt ist. Eine Ausnahme bilden allein die Reaktionen *h* und *s*, bei denen i_k befriedigend als Σi darstellbar ist. Man kann daher daran denken, die Diskrepanz allein dem Wasserstoff zuzuschieben, indem man hier nur einen größeren Unterschied zwischen i und j annimmt und im übrigen beide Größen miteinander identifiziert. Um zu einer einheitlichen Darstellung zu gelangen, muß man dann allerdings die unmittelbar beobachteten i-Werte auch der übrigen Substanzen etwas variieren. Zwar konnte man in der Regel noch innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen bleiben, doch ist nicht zu leugnen, daß die erforderliche Größe der Variationen insgesamt etwas größer ist, als die wahrscheinliche Fehlergröße es erwarten läßt. Verwendet man folgende Werte:

Gas	H_2	N_2	O_2	Cl_2	Br_2	J_2	NO	CO
j_{II}	− 3,40	− 0,05	+ 0,60	+ 1,65	+ 2,70	+ 3,20	+ 0,60	+ 0,03

Gas	HCl	HBr	HJ	CO_2	H_2O	CH_4	NH_3
j_{II}	− 0,30	+ 0,40	+ 0,75	+ 0,83	− 1,90	− 2,22	− 1,50

so zeigt sich, daß mittels derselben sämtliche i_k-Werte, auch die der heterogenen Reaktionen, innerhalb der angenommenen Fehlergrenzen darstellbar sind. Nur bei Reaktion (*e*) und (*s*) bleibt eine Diskrepanz bestehen. Die Nullpunktsentropie S_0 des festen Wasserstoffs würde demnach [vgl. Gl. (2) der vorangehenden Abhandlung] etwa den Wert

$$S_0 = + R \ln 2 = 4{,}571 \times 0{,}30$$

besitzen.

d) Erheblich weniger gezwungen lassen sich die beobachteten i_k-Werte darstellen, wenn man etwas radikaler vorgeht, indem man nicht nur den Wasserstoff, sondern auch einer Anzahl anderer Gase die Nullpunktsentropie $R \ln 2$ zuschreibt, d. h. wenn man statt den in der zweiten Zeile angegebenen i_k-Wert die mit j_{II} bezeichneten Werte benutzt (vgl. nachstehende Tabelle).

Ohne daß es erforderlich ist, die beobachteten i-Werte von vornherein zu variieren, stimmt jetzt Σj mit i_k fast stets recht gut überein.

In einzelnen Fällen, z. B. beim HJ, bleibt noch eine kleine Diskrepanz bestehen, die aber vermutlich Fehlern eines der i-Werte (gerade beim HJ ist derselbe verhältnismäßig unsicher) zuzuschreiben ist. Beim

Gas	H_2	N_2	Cl_2	Br_2	J_2	NO	CO	CH_4
i	− 3,685	+ 0,11	+ 1,51	+ 2,57	+ 3,12	+ 0,52	− 0,05	− 2,30
Änderung gegenüber i	+ 0,30	+ 0,30	+ 0,30	+ 0,30	+ 0,30	+ 0,30	+ 0,30	+ 0,30
j_{III}	− 3,385	− 0,18	+ 1,81	+ 2,87	+ 3,42	+ 0,82	+ 0,25	− 2,00
Änderung gegenüber i	0	0	0	0	0	0	0	− 0,3
j_{IV}	− 3,685	− 0,11	+ 1,51	+ 2,57	+ 3,12	+ 0,52	− 0,05	− 2,60

Gas	O_2	HCl	HBr	HJ	CO_2	H_2O	NH_3
i	+ 0,54	− 0,26	+ 0,53	+ 0,90	+ 0,91	− 1,935	− 1,415
Änderung gegenüber i .	0	0	0	0	0	0	0
j_{III}	+ 0,54	− 0,26	+ 0,53	+ 0,90	+ 0,91	− 1,935	− 1,415
Änderung gegenüber i .	0	− 0,30	− 0,30	− 0,30	− 0,30	− 0,30	− 0,60
j_{IV}	+ 0,54	− 0,56	+ 0,23	+ 0,60	+ 0,61	− 2,23	− 2,02

Methan ließe sich i_k auch um 0,6 vermindern; die Darstellung der i_k-Werte der Reaktionen k und l würde hierdurch noch ein wenig verbessert. Bemerkenswert ist, daß man bei dieser Darstellung auch dem festen Kohlenstoff auf Grund der i_k-Werte der Reaktionen m und n eine Nullpunktsentropie im Betrage von $R \ln 2$ zuschreiben muß (die auf diese Weise berechneten i_k-Werte sind in Spalte III in Klammern angegeben). Ob man auf Grund des i_k-Wertes der Reaktion s auch dem Hg die gleiche Nullpunktsentropie zuschreiben muß, bleibe dahingestellt. Der i_k-Wert der Reaktion o würde hiergegen sprechen. Über die Nullpunktsentropie der in den übrigen heterogenen Reaktionen auftretenden festen Körper läßt sich zurzeit wohl noch nichts Bestimmtes aussagen, es sei denn, daß in den meisten Fällen die Nullpunktsentropie der in der Reaktionsgleichung links stehenden festen Stoffe gleich der der rechts stehenden zu sein scheint.

e) Die Auffassung, daß bei einer Reihe (vorwiegend nichtpolarer) Gase die Nullpunktsentropie des festen Zustandes den Wert $+ R \ln 2$ besitzt, würde im Sinne der Theorie Schottkys[1]) zu deuten sein, daß das „Quantengewicht“ bei diesen Gasen im festen Zustande einen doppelt so großen Wert als im Gaszustande besitzt. Sieht man dieselbe von vornherein als unzulässig an, so bleibt noch die Möglichkeit, bei der Mehrzahl der Gase, bei denen bisher i gleich j belassen war, eine nega-

[1]) Vgl. Fußnote 1, S. 32 in der vorangehenden Abhandlung.

tive Nullpunktsentropie im Betrage von $-R\ln 2$ anzunehmen und bei den übrigen Gasen $i = j$ zu setzen, wodurch man zu der Reihe j_{IV} gelangt. Allerdings ist keine völlige Verschiebung möglich, Sauerstoff muß auch hier unverändert bleiben, dagegen muß Ammoniak der doppelte Betrag der Nullpunktsentropie zugeschrieben werden. Nunmehr könnte man im Sinne der Theorie Schottkys den Substanzen im gasförmigen Zustande überall das Quantengewicht 2 (nur dem NH_3 4), im festen dagegen entweder das Quantengewicht 2 (H_2, N_2 usw.) oder 1 (HCl usw.) zuschreiben. Die mittels j_{IV} berechneten i_k-Werte bleiben in weitaus den meisten Fällen die gleichen wie bei der Verwendung der j_{III}-Werte; nur in einigen Fällen ist eine Änderung zu verzeichnen. Soweit dieselben ein Urteil zulassen, scheinen die j_{III}-Werte den j_{IV}-Werten etwas überlegen zu sein.

Zwar kann es durch die voranstehende befriedigende Bestätigung der probeweisen Ansätze III und IV wohl noch nicht als sicher erwiesen gelten, daß die Nullpunktsentropie fester Stoffe entweder gleich Null sei, oder genau ein ganzes Vielfaches von $\pm R\ln 2$ betrage. Mit voller Bestimmtheit kann nur ausgesagt werden, daß mindestens in einem Falle, beim Wasserstoff, eine Nullpunktsentropie von der Größenordnung $R\ln 2$ existiert, doch darf das Vorhandensein von Nullpunktsentropien von der Größenordnung $R\ln 2$ auch bei einer Reihe anderer Stoffe als recht wahrscheinlich bezeichnet werden.

Die naheliegende Frage, warum das Vorhandensein eines endlichen Wertes der Nullpunktsentropie bisher nicht erkannt wurde, liegt in erster Linie wohl darin begründet, daß die Genauigkeit der Versuchsdaten in den meisten Fällen bisher einen Entropiebetrag von der Größe $R\ln 2$ nicht mit Sicherheit anzugeben gestattete. Die Mehrzahl der diesbezüglichen thermodynamischen Berechnungen stützte sich auf experimentelle Daten (kalorimetrische Messungen, elektromotorische Kräfte) bei Zimmertemperatur; hier entspricht aber ein Energiebetrag von nur 400 cal dem fraglichen Entropiebetrag. Nur in sehr wenigen Fällen, von denen insbesondere die kürzlich von F. Lange[1]) neu untersuchte Umwandlung der beiden Zinnmodifikationen hervorzuheben wäre, dürfte es bisher möglich gewesen sein, sämtliche erforderlichen Daten auf etwa 100 cal genau anzugeben. Überdies ist es nach den hier gewonnenen Ergebnissen sehr wahrscheinlich, daß gerade bei den besonders genau untersuchten galvanischen Elementen vom Typus

$$Ag + HgCl = AgCl + Hg$$

[1]) ZS. f. phys. Chem. **110**, 343, 1924.

die allein zur Beobachtung gelangende Differenz der Nullpunktsentropien wirklich genau gleich Null ist, falls dies hier nicht sogar bei den Einzelwerten der Fall ist.

Bei der Untersuchung von Gasreaktionen lagen die Verhältnisse für die Auffindung einer Nullpunktsentropie insofern günstiger, als hier die Temperaturen der Gleichgewichtsmessung in der Regel wesentlich höher sind, und daß daher bei der Bildung der Entropie ein Fehler der Wärmetönung sehr viel weniger ins Gewicht fällt. Überdies ermöglicht die Untersuchung eines innerhalb eines weiten Temperaturgebietes untersuchten Gasgleichgewichtes eine recht sichere Kontrolle der kalorimetrisch ermittelten Wärmetönungen. Schließlich ist in den meisten Fällen auch der von den Molwärmen herrührende Fehler bei Gasreaktionen kleiner, als bei Reaktionen im kondensierten System, so daß erstere zur Auffindung einer Nullpunktsentropie tatsächlich geeigneter sind.

Breslau, Phys.-Chem. Institut d. Techn. Hochschule.

Die spezifische Wärme des Broms bei tiefen Temperaturen und seine chemische Konstante.

Von **Rud. Suhrmann** und **Kurt v. Lüde** in Breslau.

(Eingegangen am 4. August 1924.)

Die Ergebnisse neuer Messungen der Molwärme des Broms bei tiefen Temperaturen (bis zu 20,5° abs.) werden mitgeteilt. Mittels derselben wird aus der thermodynamischen Dampfdruckkurve die „chemische" Konstante zu $+2{,}546 \pm 0{,}10$ berechnet.

Zur Berechnung der chemischen Konstanten in der thermodynamischen Dampfdruckgleichung bedarf es der Kenntnis des Temperaturverlaufs der spezifischen Wärme C_p von möglichst tiefen Temperaturen an. Da für Brom nur wenige, für die Berechnung unzureichende Messungen vorliegen [1]), war eine bis zu tieferen Temperaturen hinabreichende Neubestimmung notwendig.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die von A. Eucken und E. Karwat benutzte (Methoden des Vakuumkalorimeters). Da sie an anderer Stelle [2]) ausführlich beschrieben ist, soll hier nur das Prinzipielle kurz hervorgehoben werden.

Das Versuchsmaterial (14,602 g Brom) befand sich in einem zugeschmolzenen Gefäß aus dünnwandigem Glas. Um letzteres war die Heizspule aus 0,05 mm starkem Manganindraht von etwa 510 Ω Widerstand bei 0° C und der als Widerstandsthermometer benutzte ebenso dünne Bleidraht gewickelt. Da der Bleidraht infolge der Einbettung in eine dünne Lackschicht (Wärmekontakt) beim Abkühlen auf sehr tiefe Temperaturen leicht reißt, wurde er bifilar gewickelt und in der Mitte abgezweigt, so daß eine Hälfte des Drahtes noch zur Temperaturmessung verwendet werden konnte, wenn der Draht während des Versuchs an einer Stelle brach.

Der ganze Apparat war direkt in den Nernstschen Wasserstoffverflüssiger eingebaut, so daß wir durch geeignete Versuchstechnik mit drei Viertel des Inhalts einer Wasserstoffbombe genügende Mengen flüssigen Wasserstoffs erhielten.

Die in das Kalorimetergefäß geschickte Energie gelangte durch Bestimmung von Stromstärke, Spannungsabfall und Zeit zur Messung.

---

[1]) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. London **76**, 325, 1905; H. Barschall, ZS. f. Elektrochem. **17**, 341, 1911; F. Koref, Ann. d. Phys. **36**, 49, 1911; T. Estreicher und M. Staniewski, Krakauer Anzeiger 1912, S. 834.

[2]) A. Eucken und E. Karwat, ZS. f. phys. Chem. 1924.

Der Bleidraht wurde bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs und beim Eispunkt geeicht. Sein Widerstand betrug bei 20,5° abs. 3,948 Ω, bei 273,2° abs. 121,7 Ω, woraus sich entsprechend der von Nernst[1]) angegebenen Methode ein α-Wert von 0,00162 ergibt. Nachdem der Bleidraht einmal auf tiefe Temperaturen abgekühlt worden war, erwies sich sein Widerstand bei derselben Temperatur als konstant.

Die Messungsergebnisse sind in den folgenden beiden Tabellen enthalten; in ihnen bedeuten:

T Mittelwert von Anfangs- und Endtemperatur bei einer Heizung,
E hineingeschickte Energie in cal,
ΔT Temperaturerhöhung,
W gesamte Wärmekapazität von Kalorimetergefäß und seinem Inhalt,
C_p die aus W, dem Wasserwert und der Molzahl berechnete Molwärme des Broms.

Tabelle 1. Spezifische Wärme des Broms bezogen auf ein Mol.

$T_{abs.}$	E_{cal}	ΔT	W_{cal}	C_p cal/Mol	$T_{abs.}$	E_{cal}	ΔT	W_{cal}	C_p cal/Mol
20,45	0,404	0,937	0,432	3,52	73,83	0,674	0,447	1,510	9,84
20,79	0,657	1,490	0,438	3,51	79,81	1,305	0,822	1,584	10,08
21,60	0,662	1,085	0,610	5,29	88,91	0,689	0,418	1,645	10,26
30,18	0,668	0,918	0,728	5,64	96,00	0,689	0,406	1,700	10,40
32,70	0,662	0,710	0,932	7,58	107,13	1,330	0,752	1,775	10,46
37,85	0,662	0,692	0,957	7,16	110,55	0,700	0,386	1,870	10,82
62,65	2,112	1,484	1,423	9,64	141,74	1,350	0,662	2,040	11,76
65,45	0,669	0,476	1,405	9,24	154,91	2,386	1,105	2,155	12,64

Tabelle 2. Wasserwert des Kalorimetergefäßes.

T	E	ΔT	W'	T	E	ΔT	W'
24,51	0,1342	0,8300	0,1615	47,28	0,3395	0,798	0,4280
25,33	0,1342	0,8665	0,1547	51,82	0,3400	0,737	0,4615
27,06	0,1342	0,724	0,1852	59,04	0,3428	0,683	0,502
28,00	0,1342	0,708	0,1885	63,42	0,3416	0,645	0,536
29,15	0,0660	0,3055	0,216	72,18	1,375	2,250	0,611
30,45	0,0660	0,3074	0,2145	77,33	1,378	2,640	0,609
30,82	0,0658	0,3190	0,2062	93,45	2,019	2,710	0,745
31,93	0,0691	0,2890	0,2395	103,08	1,678	2,198	0,813
33,63	0,0685	0,2705	0,2530	122,57	1,423	1,630	0,873
38,31	0,0678	0,2400	0,2830	134,77	1,418	1,540	0,931
42,36	0,1363	0,3835	0,3550				

Tabelle 3 umfaßt die graphisch aus der Kurve der Beobachtungspunkte ermittelten Werte, mit deren Benutzung auch die folgenden Be-

[1]) W. Nernst, Berl. Ber. 1911, S. 306.

rechnungen durchgeführt wurden. Zugleich sind in ihr die Messungen früherer Beobachter angegeben, die mit unseren Werten gut übereinstimmen. Die eingeklammerten Werte unterhalb von 20° abs. erhielten wir, indem wir die Kurve der gemessenen Punkte in der Weise fortsetzten, daß wir sie einer Debyefunktion anglichen, deren Θ-Wert von 86° sich aus der Lindemannschen Schmelzpunktsformel ergab[1]).

Tabelle 3. Graphisch interpolierte Werte von C_p.

T	C_p	Literaturwerte (mittl. Molwärme)
10	(0,712)	
20	3,28	
30	5,82	
40	7,30	
50	8,36	
60	9,22	
70	9,70	
80	10,06	
90	10,30	
100	10,54	
110	10,78	
120	11,02	
130	11,26	Koref: 11,26 (83–192°)
140	11,49	
150	11,72	Barschall: 11,22 (81–193°)
160	11,95	
170	12,18	Estreicher und Staniewski: 11,68 (90–196°)
180	12,40	
190	12,62	
200	12,84	
210	13,06	
220	13,28	
230	13,50	
240	13,72	
250	13,84	
260	14,02	
270	17,12	fl.
280	17,12	
290	17,12	
300	17,12	
310	17,12	
320	17,12	
330	17,12	

Die Dauer einer Heizung betrug bei den Brommessungen im Durchschnitt 30 sec, bei der Wasserwertbestimmung, je nach der Temperatur 6 bis 30 sec. Die Gänge während der Vor- und Nachperiode wurden

[1]) Näheres vgl. A. Eucken und E. Karwat, l. c.

sorgfältig bestimmt und mit ihnen der Temperaturanstieg nach den üblichen Methoden korrigiert.

Zur Berechnung der chemischen Konstanten i des Broms gingen wir von der Dampfdruckgleichung [1])

$$\log_{10} p = -\frac{A_0}{4{,}571 \cdot T} + \frac{C_{p_0}}{1{,}986} \cdot \log_{10} T + \frac{1}{4{,}571}(\Phi' - \Phi) + i \qquad (1)$$

aus, in der p den Dampfdruck in Atmosphären, A_0 die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt, T die absolute Temperatur und C_{p_0} den von der Temperatur unabhängigen Anteil der Molwärme des Dampfes bedeuten. Φ' und Φ sind die beiden Doppelintegrale:

$$\Phi' = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C' dT, \qquad \Phi = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT,$$

C_p ist die Molwärme des Kondensats, C' der temperaturabhängige Teil der Molwärme des Dampfes.

Die folgende Tabelle 4 enthält die aus den Messungen graphisch ermittelten Wärmeinhalte $\int_0^T C_p dT$ des festen Broms und die Doppelintegrale Φ. Die Integrale für den flüssigen Zustand wurden gefunden

Tabelle 4.

T	$\int_0^T C_p dt$	$\int_0^T \frac{dt}{T^2} \int_0^T C_p dt$	T	$\int_0^T C_p dt$	$\int_0^T \frac{dt}{T^2} \int_0^T C_p dt$
10	1,86	0,0630	180	1616,2	11,3140
20	20,36	0,4150	190	1741,2	11,8056
30	67,26	1,0610	200	1868,4	12,2800
40	133,44	1,8592	210	1998,0	12,7400
50	211,84	2,7012	220	2129,6	13,1872
60	299,54	3,5432	230	2263,6	13,6214
70	392,94	4,3604	240	2398,6	14,0236
80	491,94	5,1474	250	2537,0	14,4548
90	593,8	5,8994	260	2676,0	14,8558
100	697,8	6,6198	270	5421,0	15,3970
110	804,4	7,3008	280	5587,0	16,1250
120	913,4	7,9504	290	5753,0	16,8214
130	1024,6	8,5700	300	5919,0	17,4922
140	1138,2	9,1628	310	6085,0	18,1382
150	1254,2	9,7322	320	6251,0	18,7612
160	1372,6	10,2792	330	6417,0	19,3642
170	1493,2	10,8056			

[1]) Vgl. die vorangehende Arbeit von A. Eucken, E. Karwat und F. Fried.

unter Verwendung der von Regnault[1]) gemessenen Schmelzwärme (2580 cal bei 265,9° abs.) und der Molwärme des flüssigen Broms von 17,12 cal, deren Wert von Andrews[2]) stammt. Die Doppelintegrale Φ' für den temperaturabhängigen Teil der Molwärme des gasförmigen Zustandes erhielten wir mit Hilfe einer Planck-Einsteinschen Funktion, deren Θ-Wert in der vorangehenden Arbeit zu 510° berechnet worden ist. Als C_{p_0} diente der gaskinetische Wert von $7/2\ R$.

Für die Dampfdrucke verwendeten wir die in größerer Anzahl vorhandenen Messungen von Ramsay und Young[3]), Cuthbertson[4]), Isnardi[5]) und Henglein, v. Rosenberg und Muschlinski[6]). Interpolierte Werte wurden weggelassen, da sie für die Bestimmung der Fehlergrenze nicht in Betracht kommen. Auch die kleinen Dampfdrucke unterhalb 6 mm ergaben so große Abweichungen von dem Mittelwert der chemischen Konstanten, daß wir sie bei der Mittelbildung nicht berücksichtigten; offenbar sind die Messungen in diesem Gebiete nicht mehr genügend genau.

Tabelle 5. Dampfdrucke.

	T	$\log p_{\text{beob.}}$	$\Delta i \cdot 10^3$		
			$A_0 = 11040$ $i = 2{,}590$	$A_0 = 10980$ $i = 2{,}546$	$A_0 = 10930$ $i = 2{,}507$
I.	222,9	[0,00860]	— 89	[— 106]	[— 114]
I.	241,2	0,80414	+ 36	[+ 24]	[+ 20]
II.	244,9	0,91062	+ 4	— 8	— 12
II.	250,6	1,11394	— 12	— 23	— 26
III.	252,1	1,19756	+ 21	+ 11	+ 9
II.	253,8	1,22272	— 14	— 24	— 26
II.	257,5	1,35984	+ 24	+ 15	+ 13
III.	262,3	1,54864	+ 20	+ 12	+ 11
II.	263,2	1,55811	+ 3	— 5	— 6
IV.	267,7	1,69897	+ 9	+ 2	+ 2
IV.	281,4	2,00000	+ 5	± 0	+ 2
IV.	296,6	2,30103	— 8	— 10	— 6
IV.	313,6	2,60206	+ 2	+ 2	+ 8
IV.	325,1	2,77815	— 1	± 0	+ 7
IV.	331,9	2,88081	— 2	± 0	+ 8

I. Henglein, v. Rosenberg und Muschlinski. II. C. Cuthbertson und M. Cuthbertson. III. Isnardi. IV. Ramsay und Young.

[1]) Ann. chim. phys. **8**, 27, 1849.
[2]) Pogg. Ann. **75**, 335, 1848.
[3]) Journ. chem. Soc. **49**, 453, 1886.
[4]) Proc. Roy. Soc. **82**, 306, 1911.
[5]) Ann. d. Phys. **61**, 264, 1920.
[6]) ZS. f. Phys. **11**, 1, 1922.

Da sich Gleichung (1) auf den idealen Gaszustand bezieht, mußten an den Logarithmen der Dampfdrucke von 25 mm aufwärts die entsprechenden Korrektionen α und β angebracht werden, wobei

$$\alpha = \frac{A' \cdot C \cdot x}{2{,}3026 \cdot (x-3)} \cdot T^{x-3}; \quad \beta = -\frac{3\,A' \cdot A \cdot C}{4{,}571 \cdot (x-4)(x+3)} \cdot T^{x-4}$$

ist. Die Bedeutung der einzelnen Größen ist aus der oben zitierten Arbeit von Eucken, Karwat und Fried zu ersehen. Die Konstanten A', C und x berechneten sich zu $A' = 1{,}096 \cdot 10^3$; $C = 4{,}528 \cdot 10^{-20}$; $x = 12{,}45$. Die größte Gesamtkorrektion bei 331,9° abs. beträgt $\alpha + \beta = 0{,}0127$, die kleinste noch berücksichtigte Gesamtkorrektion bei 257,5°: $\alpha + \beta = 0{,}0011$.

Die Ergebnisse der Berechnungen zeigt Tabelle 5. Der Wert der Verdampfungswärme eines Mols beim absoluten Nullpunkt A_0, der die Abweichungen der einzelnen Werte der chemischen Konstanten i vom Mittelwert auf ein Minimum herabdrückt[1]), ist

$$A_0 = 10980 \text{ cal},$$

der Mittelwert der chemischen Konstanten ist in diesem Fall

$$i = 2{,}546 \pm 0{,}10 \text{ (bezogen auf Atm.)}.$$

Der Gesamtfehler von i wird durch folgende Einzelfehler bedingt[1]):

1. Fehler der gemessenen Molwärme: $\Delta_1 i = \pm 0{,}08$ (unter der Annahme, daß die Werte C_p mit 1 Proz. Fehler belastet sind).

2. Fehler der unterhalb 20° abs. extrapolierten Molwärmen: $\Delta_2 i = \pm 0{,}04$ (unter der Annahme von 10 Proz. Fehler der extrapolierten Werte C_p).

3. Fehler der Dampfdrucke: $\Delta_3 i = \pm 0{,}04$.

4. Fehler des Θ-Wertes für den gasförmigen Zustand: $\Delta_4 i = \pm 0{,}02$ (unter der Annahme, daß Θ schlimmstenfalls um 100° variiert).

Der Gesamtfehler beträgt also $\sum \sqrt{\Delta i^2} = 0{,}10$.

Um den ermittelten Wert von A_0 mit früher direkt (kalorimetrisch) gemessenen[2]) vergleichen zu können, sind letztere in Tabelle 6 auf den absoluten Nullpunkt bezogen unter Anwendung der Gleichung[1]):

$$A_T = A_0 + \int_0^T (C_{p1} - C_{p2})\, dT + \beta' + \gamma'.$$

[1]) Näheres siehe bei A. Eucken, E. Karwat und F. Fried.

[2]) Andrews, Pogg. Ann. **75**, 501, 1848; Berthelot und Ogier, Ann. chim. phys. **30**, 400, 1883; Thomsen, Termokemiske Undersøgelsers. Kopenhagen 1905.

$\int_0^T C_p\,dT$ ist der Wärmeinhalt des gasförmigen Zustandes, $\int_0^T C_{p_2}\,dT$ der des Kondensats. Die Korrektionsgrößen β' und γ' sind

$$\beta' = -\frac{3\,A'\,.\,A\,.\,C}{x-3}\,.\,T^{x-3}; \qquad \gamma' = \frac{6\,.\,R\,.\,A'\,.\,C}{x-2}\,.\,T^{x-2}.$$

Für $T = 334{,}8^0$ ergab sich $\beta' = -78$ cal und $\gamma' = 12$ cal.

Tabelle 6. Kalorimetrisch gemessene Verdampfungswärmen A_T und Verdampfungswärmen A_0 beim abs. Nullpunkt.

	T	A_T	A_0
I.	331	7280	11 192
II.	394,6	6960	10 920
III.	—	6560	10 520

I. Andrews. II. Berthelot und Ogier. III. Thomsen.

Wie man aus der Tabelle ersieht, ist die Übereinstimmung des von uns gefundenen Wertes $A_0 = 10\,980$ mit dem Berthelotschen Werte von $A_0 = 10\,920$ cal recht gut.

Herrn Prof. A. Eucken sind wir für seine wertvollen Ratschläge bei der Ausführung der Messungen und Berechnungen zu besonderem Danke verpflichtet.

Breslau, Phys.-Chem. Institut der Technischen Hochschule.

Das Fließen von Einkristallen.

Von **W. Geiss** in Eindhoven (Holland).

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 6. September 1924.)

Die Fließgeschwindigkeit von Einkristallen ist eine Exponentialfunktion der Zeit und der Belastung; sie ist Null bei der Elastizitätsgrenze und konstant bei der Streckgrenze.

Vor einiger Zeit hat H. Schönborn eine eingehende Untersuchung über das Fließen von Einkristallen angestellt [1]). Horizontal ausgespannte Wolframeinkristalle wurden in der Mitte belastet, und aus der Durchbiegung wurde die Fließgeschwindigkeit als Funktion der Spannung ermittelt. Es ergab sich für den Zusammenhang ein Exponentialgesetz von der Form

$$v = \frac{a}{P} \cdot e^{bP}, \tag{1}$$

wo v die Fließgeschwindigkeit, P die Belastung der Querschnittseinheit und a und b Konstanten bedeuten.

Da dieser Ausdruck die Zeit nicht enthält, so liegt ihm die stillschweigende Annahme zugrunde, daß die Fließgeschwindigkeit unabhängig von der Zeit sei. Dies steht aber im Widerspruch mit dem zweiten Resultat der oben genannten Untersuchung, wonach auch Einkristalle durch Kaltreckung verfestigt werden. Erfahrungsgemäß wird bei einem vielkristallinen Metall durch Bearbeitung der Widerstand gegen Bruch und gegen plastische Verformung gleichzeitig erhöht, die Verfestigung besteht also immer aus Reiß- und Formverfestigung. Man sollte demnach mit zunehmender Verfestigung eine Verringerung der Fließgeschwindigkeit bei konstanter Belastung erwarten.

Zur Klärung der Frage, ob etwa Einkristalle sich in diesem Punkte anders verhalten als vielkristallines Material, haben wir die plastische Deformation von Wolframeinkristallen bei verschiedenen, aber jeweils unveränderlichen Belastungen als Funktion der Zeit untersucht. Die Drähte waren hierzu vertikal aufgehängt, die Verlängerung wurde mit Hilfe eines Kathetometers abgelesen. Die Versuchsdauer erstreckte sich im allgemeinen für jeden Draht auf eine bis zwei Stunden.

Bei einer Belastung von etwa 70 kg/mm² ließ sich die erste bleibende Verlängerung feststellen, bei 75 kg/mm² war das Fließen deutlich im Fernrohr zu beobachten, und zwar in Form einer verzögerten Bewegung des unteren Endes des Drahtes. In der beigegebenen Fig. 1, Kurve 1

[1]) H. Schönborn, ZS. f. Phys. **8**, 377, 1922.

ist die Fließgeschwindigkeit als Funktion der Zeit für eine der Versuchsreihen bei relativ langsamem Fließen dargestellt, die Zeit t in einfachen, die Fließgeschwindigkeit v in logarithmischen Koordinaten. Bei verhältnismäßig kleinen Belastungen nimmt also die Fließgeschwindigkeit ab, es tritt Formverfestigung ein, die sich in einer Erhöhung der Elastizitätsgrenze äußert.

Bei Anwendung von jeweils höheren Belastungen nimmt die Anfangsgeschwindigkeit zu, gleichzeitig wird die Verzögerung geringer, wird Null und geht schließlich in eine Beschleunigung über. Man erhält also für die verschiedenen Belastungen eine Kurvenschar, wie sie in der Fig. 1 eingezeichnet ist.

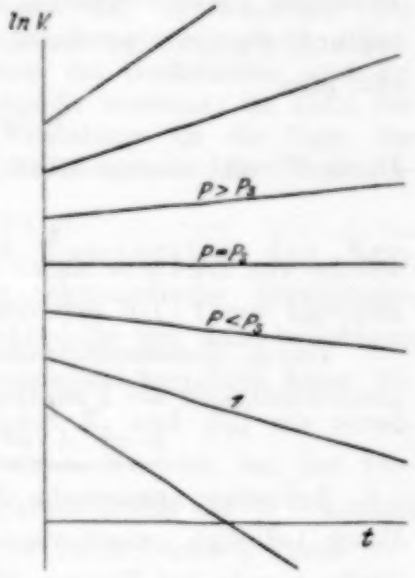


Fig. 1.

Von diesen beim Fließen gefundenen Erscheinungen kann man sich in Anlehnung an die in der Metallographie weit verbreiteten Anschauungen etwa folgendes Bild machen:

Die in jedem Kristall vorhandene große Anzahl von Gleitflächen kommt durch die mehr oder weniger starke Fältelung nacheinander mit zunehmender Belastung zur Auswirkung. Solange die Belastungen klein sind, genügen geringfügige Hemmungen wie Blockierungen und Krümmungen der Gleitflächen, um das Fließen aufhören zu lassen. Bei höheren Beanspruchungen nimmt eine größere Anzahl Gleitflächen am Fließen teil, schließlich bilden sich örtliche Einschnürungen, die eine Zunahme der effektiven Belastung, Erhöhung der Fließgeschwindigkeit und schließlich den Bruch zur Folg haben.

Für den Zusammenhang zwischen Fließgeschwindigkeit und Zeit ergibt sich eine Exponentialfunktion:

$$v = v_0 \cdot e^{mt}. \tag{2}$$

Sowohl v_0 als m sind Funktionen der Belastung. Bezeichnet man P_s als diejenige Belastung, für welche $v = v_0 =$ konst wird, so muß m für $P > P_s$ positiv, für $P < P_s$ negativ werden. Man kann z. B. setzen:

$$m = n\,(P - P_s) \qquad n > 0, \tag{3}$$

so daß

$$v = v_0 \cdot e^{n(P - P_s)t}. \tag{4}$$

Die Belastung P_s, für welche die Fließgeschwindigkeit eine Konstante wird, bezeichnet man bekanntlich als Streckgrenze.

Für die Darstellung von v_0 als Funktion der Belastung machen wir die einfache Annahme, daß der Differentialquotient der Geschwindigkeit nach der wirkenden Kraft eine e-Funktion sei:

$$\frac{dv_0}{dP} = C \cdot e^{d(P-P_E)}. \tag{5}$$

Hierbei ist unter „wirkender Kraft" der Überschuß über diejenige Belastung P_E zu verstehen, bei welcher die plastische Deformation gerade beginnt, P_E ist also die Elastizitätsgrenze. Durch Integration erhält man

$$v = f(e^{d(P-P_E)} - 1)\ ^1). \tag{6}$$

Diese Formel stimmt überein mit einer von P. Ludwik[2]) gegebenen:

$$v_0 = K \cdot [a^{(P-P_E)} - 1], \tag{7}$$

welche von Ludwik durch Messungen an Zinn für ein Geschwindigkeitsintervall von $1 : 10^8$ experimentell bestätigt werden konnte.

Durch Zusammenfassung von (4) und (6) erhält man die Fließgeschwindigkeit als Funktion der Belastung und der Zeit:

$$v = A \cdot e^{B(P-P_s)t} \cdot [e^{C(P-P_E)} - 1]. \tag{8}$$

Auf eine numerische Bestimmung der Konstanten haben wir in dieser lediglich orientierenden Untersuchung verzichtet. Das Fließen dürfte gerade bei Pintsch-Wolframeinkristalldrähten so sehr durch den Gehalt an ThO_2 beeinflußt werden, daß sie kaum zur Bestimmung der Materialkonstanten des Wolframs geeignet sind.

Eindhoven (Holland), Aug. 1924, Philips Glühlampenfabriken A.-G.

---

[1]) Nach der Formel von Schönborn wäre auch unterhalb der Elastizitätsgrenze noch eine Fließgeschwindigkeit vorhanden, die für $P = 0$ sogar unendlich groß würde.

[2]) P. Ludwik, Phys. ZS. **10**, 411, 1909.

Zur Methode der logarithmischen Isochromaten.

Von **Hermann Schmidt**[1]) in Düsseldorf.

(Eingegangen am 16. Sept. 1924.)

Der gemeinsame Schnittpunkt der schwarzen oder grauen logarithmischen Isochromaten genügt nicht zur Bestimmung der Temperatur der Vergleichslichtquelle, solange ihr Absorptionsvermögen in Abhängigkeit von der Wellenlänge unbekannt ist; ebensowenig gelingt in diesem Fall die Temperaturbestimmung durch Ermittlung der Lage des Strahlungsmaximums. Aber auch die Übereinstimmung der nach beiden Methoden gewonnenen Ergebnisse läßt die Temperatur des untersuchten Strahlers unbestimmt; diese Übereinstimmung ist vielmehr selbstverständlich. Durch den gemeinsamen Schnittpunkt der Isochromaten wird die Farbtemperatur der Strahlung der Vergleichslichtquelle bestimmt; im Falle der Unabhängigkeit der Farbtemperatur von der Wellenlänge ist die Lage des Strahlungsmaximums ebenfalls ein Maß für die Farbtemperatur der Vergleichsstrahlung.

1. Isochromatenschnittpunkt und Temperatur der Vergleichslichtquelle. Ist $E_{x\lambda}$ die monochromatische Strahlungsintensität einer nichtschwarzen Vergleichslichtquelle mit dem beliebigen Absorptionsvermögen A_λ (von einer Temperaturabhängigkeit kann abgesehen werden) bei der konstanten Temperatur T_x und $E_{0\lambda}$ die monochromatische Strahlungsintensität des schwarzen Körpers bei der veränderlichen Temperatur T, so ist im Gültigkeitsbereich der Wienschen Strahlungsformel eine schwarze logarithmische Isochromate[2]) durch

$$\ln \frac{E_{0\lambda}}{E_{x\lambda}} = \frac{c_2}{\lambda T_x} - \frac{c_2}{\lambda T} + \ln \frac{1}{A_\lambda} \tag{1}$$

gegeben. $\ln \frac{E_{0\lambda}}{E_{x\lambda}}$ ist eine lineare Funktion der reziproken Temperatur T des schwarzen Körpers. Die Koordinaten des Schnittpunktes der schwarzen Isochromaten für λ_1 und λ_2 sind

$$\ln \frac{E_{0\lambda}}{E_{x\lambda}} = \frac{\lambda_2 \ln A_{\lambda_2} - \lambda_1 \cdot \ln A_{\lambda_1}}{\lambda_1 - \lambda_2} \tag{2}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{c_2} \frac{\ln A_{\lambda_1} - \ln A_{\lambda_2}}{\lambda_1 - \lambda_2} + \frac{1}{T_x}. \tag{3}$$

---

[1]) In einer früheren Notiz des Verf.: Eine Anmerkung zur Strahlungspyrometrie, ZS. f. Physik **23**, 225, 1924, ist in der letzten Zeile der vorausgeschickten Inhaltsangabe das Wort „nicht“ zu streichen. S. 228, Zeile 4 v. u. muß es $a = -1$ statt $a = 1$ heißen.

[2]) F. Paschen und H. Wanner, Berl. Ber. 1899, S. 5; H. Wanner, Ann. d. Phys. **2**, 141, 1900.

Für graue Isochromaten ($A_0 = \text{const}$) geht (2) über in

$$\ln \frac{E_{0\lambda}}{E_{x\lambda}} = \frac{\lambda_2 \cdot \ln A_{\lambda_2} - \lambda_1 \ln A_{\lambda_1}}{\lambda_1 - \lambda_2} + \ln A_0, \tag{2'}$$

während die Abszisse (3) unverändert bleibt. Sollen sich die Isochromaten etwa des sichtbaren Spektralgebietes sämtlich in einem Punkt schneiden, so müssen die Schnittpunktkoordinaten in dem gewählten Spektralbereich von λ unabhängig sein. Das ist außer für konstantes Absorptionsvermögen, insbesondere für $A = 1$, der Fall, wenn

$$\ln \frac{A_{\lambda_1}}{A_{\lambda_2}} = \pm b \cdot \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 \cdot \lambda_2}$$

ist, d. h. wenn

$$A_\lambda = a \cdot e^{\mp \frac{b}{\lambda}}, \tag{4}$$

da A_{λ_1} und A_{λ_2} ausschließlich von λ_1 bzw. λ_2 abhängen. Die Bedeutung der Abszisse des gemeinsamen Schnittpunktes der logarithmischen Isochromaten ergibt die Verbindung von (3) und (4):

$$\frac{1}{T} = \pm \frac{b}{c_2} + \frac{1}{T_x}; \tag{5}$$

seine Ordinate ist für schwarze Isochromaten [1]) bei $A = \text{const}$

$$\ln \frac{E_{0\lambda}}{E_{x\lambda}} = \ln \frac{1}{A}, \tag{6}$$

für graue Isochromaten ($A_0 = \text{const}$)

$$\ln \frac{E_{0\lambda}}{E_{x\lambda}} = \ln \frac{A_0}{A}.$$

Bei einem Absorptionsvermögen wie (4) wird entsprechend

$$\ln \frac{E_{0\lambda}}{E_{x\lambda}} = \ln \frac{1}{a} \quad \text{bzw.} \quad \ln \frac{E_{0\lambda}}{E_{x\lambda}} = \ln \frac{A_0}{a}.$$

Gleichung (5) zeigt ferner, daß man beim Vorhandensein eines gemeinsamen Isochromatenschnittpunktes bei Kenntnis der Temperatur T_x der Vergleichslichtquelle den Verlauf des Absorptionsvermögens bestimmen kann; die Ordinate ergibt die Konstante a.

Je nach der Art der Abhängigkeit des Absorptionsvermögens von der Wellenlänge ist nach (5)

$$T \gtrless T_x. \tag{7}$$

Nur bei konstantem Absorptionsvermögen gilt $T = T_x$.

Meist wird das nach der Isochromatenmethode ermittelte

$$T > T_x$$

[1]) Cl. Schaefer, Ann. d. Phys. **50**, 841, 1916.

sein, da bei einer großen Zahl von Körpern das Absorptionsvermögen mit wachsender Wellenlänge abnimmt[1]), in (5) also das untere Vorzeichen gilt. Von der Bedeutung der Ordinate des Isochromatenschnittpunktes ist bisher offenbar überhaupt kein Gebrauch gemacht worden.

O. Lummer[2]) und E. Benedict[3]) haben die aus der Abszisse des gemeinsamen Isochromatenschnittpunktes ermittelte Temperatur T fälschlich als die Temperatur T_z der Vergleichslichtquelle angegeben und das Absorptionsvermögen demgemäß als konstant angenommen[4]).

P. D. Foote und C. O. Fairchild[5]), E. P. Hyde[6]) und mit besonderer Ausführlichkeit Cl. Schaefer[7]) haben im wesentlichen unter Darstellung des obigen Sachverhalts auf diese nicht einwandfreie Verwendung der Isochromatenmethode hingewiesen.

2. Isochromatenschnittpunkt und Farbtemperatur. Der gemeinsame Schnittpunkt der logarithmischen Isochromaten zeigt an, daß das Verhältnis der Intensitäten der monochromatischen Strahlungen der Vergleichslichtquelle und des schwarzen Körpers für alle Wellenlängen für die Temperatur T_z, die durch die Abszisse des Schnittpunktes bei bekanntem Absorptionsvermögen bestimmt wird, gleich ist. Er ist deshalb ein Kennzeichen dafür, daß die Farbtemperatur[8])[9]) der Strahlung der Vergleichslichtquelle von der Wellenlänge unabhängig ist; im Gegensatz dazu bleibt bei farbpyrometrischen Messungen, z. B. mit Hilfe des Leukoskops[9]) von Helmholtz, die wichtige Frage der Unabhängigkeit der Farbtemperatur von der Wellenlänge unbeantwortet. Die Temperatur T der Abszisse des gemeinsamen Schnittpunktes ist die Farbtemperatur der Vergleichsstrahlung[10]). Danach ist die Isochromatenmethode bei Beachtung des Hinweises von Cl. Schaefer[11]),

---

[1]) Vgl. auch die Durchlässigkeit des Jenaer Rotfilters F. 4512, die nahezu durch $a \cdot e^{-\frac{b}{\lambda}}$ gegeben ist.

[2]) O. Lummer, Verflüssigung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur. Braunschweig 1914.

[3]) E. Benedict, Ann. d. Phys. **47**, 641, 1915.

[4]) Vgl. auch O. Lummer und E. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **3**, 36, 1901.

[5]) P. D. Foote und C. O. Fairchild, Journ. Wash. Acad. **6**, 193, 1916.

[6]) E. P. Hyde, Ann. d. Phys. **49**, 144, 1916.

[7]) Cl. Schaefer, l. c.

[8]) F. Henning, Ergeb. d. exakten Wissenschaften **1**, 163, 1922.

[9]) Hermann Schmidt, Über die Grundzüge der Farbpyrometrie. Mittlg. a. d. K. W.-I. f. Eisenforschung, 1924, erscheint demnächst.

[10]) P. D. Foote, Journ. Wash. Acad. **6**, 317, 1916.

[11]) Cl. Schaefer, l. c.

den Isochromatenschnittpunkt wegen des spitzen Winkels, unter dem sich die Isochromaten schneiden, nicht graphisch, sondern durch Berechnung der einzelnen Isochromaten nach der Methode der kleinsten Quadrate zu bestimmen, auf Grund der Benedictschen Arbeit [1]) geeignet, die Farbtemperatur der Strahlung der Vergleichslichtquelle zu ermitteln.

3. Isochromatenschnittpunkt und Strahlungsmaximum. E. Benedict [2]) hat aus dem gemeinsamen Schnittpunkt der logarithmischen Isochromaten bei Verwendung des positiven Kraters einer Kohlenbogenlampe als Vergleichslichtquelle auf konstantes Absorptionsvermögen der Kohle geschlossen und dementsprechend die Temperatur des positiven Kraters zu 4200° abs. angegeben ($T = T_x$). Mit der nicht hinreichend begründeten Folgerung $A = \text{const}$ und $\lambda_m = 0{,}7\,\mu$ [3]) ergibt sich andererseits aus

$$T = \frac{c_2}{5} = 2940\,^{4}), \tag{8}$$

was für beliebige Werte des von λ unabhängigen Absorptionsvermögens gilt,

$$T = 4200^{0} \text{ abs.}$$

Beide Methoden liefern also übereinstimmende Ergebnisse. Es fragt sich, ob in dieser Übereinstimmung über den Nachweis der Sorgfalt der Messungen hinaus der Beweis dafür liegt, daß das Meßergebnis die Temperatur des untersuchten Strahlers darstellt. Eine einfache Rechnung zeigt, daß dies nicht der Fall ist.

Der gemeinsame Isochromatenschnittpunkt macht notwendig, daß entweder

$$A = \text{const} \tag{9}$$

oder

$$A = a \cdot e^{\mp \frac{b}{\lambda}}$$

ist. Es ist zu zeigen, daß in diesen beiden Fällen die Methoden zum gleichen Ergebnis führen, in einer Übereinstimmung ihrer Ergebnisse also keine Beschränkung der Form des Absorptionsvermögens liegt, so daß die Temperatur des Vergleichsstrahlers unbestimmt bleibt.

Die Lage des Strahlungsmaximums ist durch

$$\left\{ \lambda T_x = \frac{c_2}{5 - \lambda \frac{A'}{A}} \right\}_{\lambda = \lambda_m} ; \quad A' = \frac{\partial A}{\partial \lambda}$$

gegeben.

---

[1]) E. Benedict l. c.
[2]) E. Benedict l. c.
[3]) O. Lummer l. c.
[4]) Wir sehen von einer Berücksichtigung des veralteten c_2-Wertes ab.

Hieraus folgt

$$\left\{ \frac{1}{T_x} = \frac{5\lambda}{c_2} - \frac{\lambda^2 \frac{A'}{A}}{c_2} \right\}_{\lambda = \lambda_m}. \tag{10}$$

Berechnet wird jedoch die Temperatur T, als ob der untersuchte Strahler schwarz oder grau wäre, aus der Beziehung (8); dann ist

$$\frac{1}{T} = \frac{5\lambda_m}{c_2},$$

und nach (10) wird hiermit

$$\left\{ \frac{1}{T_x} = \frac{1}{T} - \frac{\lambda^2 \cdot \frac{A'}{A}}{c_2} \right\}_{\lambda = \lambda_m}. \tag{11}$$

Die Abszisse des Isochromatenschnittpunktes war:

$$\frac{1}{T_x} = \frac{1}{T} - \frac{\lambda_1 \lambda_2}{c_2} \cdot \frac{\ln A_{\lambda_1} - \ln A_{\lambda_2}}{\lambda_1 - \lambda_2}. \tag{3}$$

Gleichung (11) und (3) führen in den beiden allein möglichen Fällen (9) zu dem nämlichen Ergebnis:

$$\frac{1}{T_x} = \frac{1}{T}$$

bzw.

$$\frac{1}{T_x} = \frac{1}{T} \mp \frac{b}{c_2}.$$

Überdies ist dafür, daß sich die nach der λ_m-Methode ermittelten reziproken Temperaturwerte nur um eine von Null verschiedene Konstante von $1/T_x$ unterscheiden, die zweite der Bedingungen (9) für das Absorptionsvermögen notwendig.

Im Fall der Unabhängigkeit der Farbtemperatur von der Wellenlänge läßt sich also die Farbtemperatur durch Ermittlung des Intensitätsmaximums bestimmen. Bei subjektiver Beobachtung beschränkt sich allerdings die Anwendungsmöglichkeit dieses Verfahrens auf sehr hohe Temperatur. Ist von einem Strahler bekannt, daß für ihn $\lambda_m \cdot T = \text{const}$ gilt und bilden die Isochromaten ein Strahlenbüschel, so muß $A = \text{const}$ sein. Die Möglichkeit der Abhängigkeit $A = c_0 \cdot \lambda^c$, die das Verschiebungsgesetz dem Absorptionsvermögen noch offen läßt [1]), ist mit der Bedingung für den gemeinsamen Schnittpunkt der Isochromaten unverträglich.

Düsseldorf, Kaiser Wilhelm-Inst. für Eisenforschung, Sept. 1924.

---

[1]) Hermann Schmidt, ZS. f. Phys. **23**, 225, 1924.

Über den störenden Einfluß eines elektrischen Feldes auf den Zeemaneffekt von Spektrallinien [1]).

Von **H. C. Urey** [2]) in Kopenhagen.

(Eingegangen am 11. September 1924.)

Nach der Quantentheorie mehrfach periodischer Systeme bewirkt ein magnetisches Feld die Aufspaltung jeder Feinstrukturkomponente einer Wasserstofflinie in ein Lorentztriplett. Die Störungstheorie gestattet die Berechnung des störenden Einflusses eines schwachen elektrischen Feldes senkrecht zum magnetischen Felde und führt zu Ergebnissen, deren experimentelle Prüfung für die Beurteilung der Grenzen der Anwendbarkeit der Theorie von Wichtigkeit wäre.

Der Einfluß eines störenden elektrischen Feldes auf den Zeemaneffekt am Wasserstoff ist vom Verfasser in einer kürzlich erschienenen Abhandlung [3]) untersucht worden. Von besonderem Interesse war der Umstand, daß das System bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes für gewisse Werte des magnetischen Feldes zufällig entartet ist, indem gewisse Frequenzen in der Bewegung des Atoms einander gleich werden.

In der folgenden Arbeit möchten wir ausführlicher auf den Gegenstand zurückkommen und gleichzeitig auf eine experimentelle Anwendung hinweisen, die große Bedeutung für die Theorie haben würde.

Das System, welches in der erwähnten Abhandlung untersucht wurde, ist das Wasserstoffatom oder das ionisierte Heliumatom: Ein einzelnes Elektron und ein einzelner positiv geladener Kern bewegen sich gegeneinander nach den Gesetzen der relativistischen Mechanik. Dieses System wird betrachtet unter dem Einfluß eines elektrischen und eines magnetischen Feldes, dessen Richtungen senkrecht zueinander stehen. Hierbei wird das erstere als so schwach angenommen, daß sein Einfluß auf die Energie des Systems klein ist, sowohl verglichen mit dem Einfluß des magnetischen Feldes als verglichen mit dem Einfluß des Relativitätseffektes. Bei Abwesenheit eines störenden elektrischen Feldes bewegt sich das Elektron in einer Kepler-Ellipse mit einer Frequenz ω; darüber lagert sich eine Präzession der Ellipse in der Bahnebene mit einer Frequenz σ (Relativitätseffekt) und eine Präzession der Bahnebene um eine zum Magnetfeld parallele Achse mit einer Frequenz ϱ (Zeeman-

---

[1]) Übersetzt nach dem englischen Manuskript von Dr. W. Kuhn.

[2]) Research fellow 1923/24 der „American-Scandinavian foundation".

[3]) H. C. Urey, On the effect of perturbing electric fields on the Zeeman-effect of the hydrogen spectrum. Det Kgl. Danske Videnskabernes Selsk. math.-fys. Medd. VI, 2. København 1924.

effekt). Die Energie E_0 des Systems bei Abwesenheit eines störenden elektrischen Feldes ist in der Bezeichnungsweise der oben erwähnten Arbeit (Ne und $-e$ Ladungen von Kern und Elektron, m Elektronenmasse, c Lichtgeschwindigkeit, I, w; P, β; Q, γ die der quantentheoretischen Behandlung angepaßten uniformisierenden Variabeln, wobei z. B. $P/2\pi$ und $Q/2\pi$ das Impulsmoment des Elektrons um den Kern und um eine dem Magnetfelde H parallele Achse bedeuten) gegeben durch die Gleichung:

$$E_0 = -\frac{2\pi^2 N^2 e^4 m}{I^2}\left[1 + \left(\frac{\pi N e^2}{c}\right)^2\left(-\frac{3}{I^2} + \frac{4}{IP}\right)\right] \pm \frac{Q \cdot He}{4\pi m c} \quad (1)$$

und die Frequenzen ω, σ und ϱ sind gegeben durch die Gleichungen:

$$\omega = \frac{dw}{dt} = \frac{\partial E_0}{\partial I}; \quad \sigma = \frac{d\beta}{dt} = \frac{\partial E_0}{\partial P}; \quad \varrho = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\partial E_0}{\partial Q}.$$

Als Werte für σ und ϱ im nicht elektrisch gestörten System erhält man also:

$$\sigma = \frac{8\pi^2 N^2 e^4 m}{I^3 P^2}\left(\frac{\pi N e^2}{c}\right)^2 \quad \text{und} \quad \varrho = \pm\frac{He}{4\pi m c}. \quad (2)$$

Hierbei und in (1) ist das positive oder negative Vorzeichen zu wählen, je nachdem der Winkel zwischen der Richtung des magnetischen Feldes und dem Drehimpulsmoment des Elektrons um den Kern kleiner oder größer ist als $\frac{\pi}{2}$. Wie man sieht, kann ϱ durch Veränderung der Intensität des magnetischen Feldes H variiert werden und das System kann zur zufälligen Entartung gebracht werden, indem H so gewählt wird, daß $\sigma = \pm\varrho$ ist.

Wenn nun ein schwaches elektrisches Feld senkrecht zum magnetischen Feld angelegt wird, so tritt im Ausdruck für die Energie ein Zusatzterm auf, dessen Größe im allgemeinen proportional ist dem Quadrat der elektrischen Feldstärke. Der Term läßt sich berechnen mit Hilfe der Störungstheorie und ergibt sich, wenn $\sigma \pm \varrho \neq 0$ ist, zu

$$E_1 = -\frac{9}{512}\frac{F^2 h^3}{\pi^4 N^2 e^2 m^2}\frac{n^2}{k^3}\left\{\frac{k+j}{(\sigma+\varrho)^2}[(2n^2k - 3k^3 - k^2 j)\sigma + (n^2 k - n^2 j - 2k^3)\varrho] + \frac{k-j}{(\sigma-\varrho)^2}[(2n^2 k - 3k^3 + k^2 j)\sigma - (n^2 k + n^2 j - 2k^3)]\varrho\right\} \quad (3)$$

Hierbei wurden nh, kh und jh bzw. eingesetzt für I, P und Q, wo n, k und j ganze Quantenzahlen sind. Wenn nun $\sigma \pm \varrho$ sich dem Wert Null nähert, so wird der Wert des Ausdrucks für E_1 unendlich groß und man begegnet einem Fall, wo zur Berechnung der Energie die von Born und

Heisenberg[1]) dem sogenannten Bohlinschen Verfahren nachgebildete Rechnungsmethode für zufällig entartete Systeme Verwendung findet. Falls die Beziehung $\sigma \pm \varrho = 0$ exakt erfüllt ist, so findet man z. B. nach dieser Methode den Zusatzterm im Energieausdruck proportional der ersten Potenz der elektrischen Feldstärke, nämlich gleich:

$$E_1 = + \frac{3Fh^2}{16\pi^2 Nem} \frac{n}{k} \sqrt{n^2 - k^2}\,(k \pm j), \qquad (4)$$

wobei das positive oder negative Vorzeichen zu wählen ist, je nachdem $\sigma + \varrho = 0$ oder $\sigma - \varrho = 0$. Wenn man das Spektrum von Wasserstoff oder von ionisiertem Helium in Gegenwart eines magnetischen Feldes erzeugt und ein schwaches elektrisches Feld senkrecht zum Magnetfeld anlegt, so sollte bei langsamer Veränderung der magnetischen Feldstärke die Frequenz einer jeden der ausgesandten Linien langsam variieren, ausgenommen für solche Werte des magnetischen Feldes, für welche $\sigma = \pm \varrho$ wird entweder für den Ausgangszustand oder für den Endzustand des Atoms beim entsprechenden Übergang. Für diese Werte des magnetischen Feldes tritt eine Art von Singularität im zu erwartenden Effekt auf, indem die Energie des Ausgangs- oder Endzustandes um einen Betrag geändert sein sollte, welcher nicht in zweiter, sondern in erster Ordnung vom elektrischen Feld abhängt, und dementsprechend sollte die Linie verhältnismäßig stark verschoben sein.

Wie man aus der Formel (4) ablesen oder auch durch eine einfache physikalische Betrachtung einsehen kann, ist der erwähnte Effekt erster Ordnung indessen Null für alle Kreisbahnen ($n = k$). Es ist darum notwendig, die Beobachtungen an solchen Komponenten anzustellen, deren Erzeugung mit Übergängen verknüpft ist, bei denen entweder dem Ausgangzustand oder dem Endzustand, oder beiden, Ellipsenbahnen entsprechen.

Die stärksten Komponenten von H_α und von der Linie 4686 Å im ionisierten Helium werden beide erzeugt durch Übergänge zwischen Kreisbahnen; doch könnte bei der letzterwähnten Linie vielleicht auch die nächste stärkste Komponente benutzt werden.

Die höheren Glieder der Balmerserie haben den Vorteil, daß die starken Komponenten erzeugt werden durch Übergänge, für welche die Ausgangszustände Ellipsenbahnen sind; sie haben aber den Nachteil, daß die Komponenten hier leichter durch die Entladungsbedingungen beeinflußt werden, und daß sie demgemäß schwieriger zu trennen sind.

---

[1]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **14**, 44, 1923.

Die experimentelle Prüfung der erwarteten Singularität wird noch aus anderen Gründen sehr schwierig sein: Die Komponenten können auch bei den besten experimentellen Bedingungen nur teilweise getrennt werden, und in Gegenwart eines gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldes treten überdies neue Komponenten auf. Von den beobachteten Komponenten können immer nur wenige zu gleicher Zeit durch den Effekt erster Ordnung beeinflußt werden, welchen Wert man auch dem magnetischen Feld beilegen mag. Wie man nämlich aus der Formel für die Frequenz σ sehen kann, können durch geeignete Wahl des magnetischen Feldes (so daß $\sigma = \pm \varrho$ ist) nur solche Komponenten gleichzeitig beeinflußt werden, bei welchen entweder dem Ausgangs- oder dem Endzustand die gleichen Werte von n und k zukommen. Trotzdem ist nicht ausgeschlossen, daß man bei geeigneten Werten des magnetischen Feldes recht bedeutende Veränderungen im Charakter der Komponenten, deren Breite, Schärfe oder Dublettaufspaltung, beobachten könnte.

Eine andere Schwierigkeit, welche in Betracht zu ziehen ist, ist die Vermeidung eines zum Magnetfeld parallel gerichteten elektrischen Feldes. Ein zum Magnetfeld paralleles störendes elektrisches Feld hat auf die Energie von fast allen Quantenzuständen einen größeren Einfluß als ein transversales elektrisches Feld gleicher Größe. Es würden also für die Beobachtung des gewünschten Effektes Schwierigkeiten erwachsen, sobald das elektrische Feld eine wenn auch nur schwache Komponente in Richtung des magnetischen Feldes besitzen sollte. Man sieht ein, daß ein solches parallel gerichtetes Zusatzfeld eine zusätzliche Präzession der Bahnebene um die Achse des magnetischen Feldes zur Folge haben müßte; und das würde bedeuten, daß die zufällige Entartung des Systems bei anderen Werten der magnetischen Feldstärke eintritt als bei den der obigen Formel entsprechenden.

Wenn die Voraussagen der Theorie bestätigt werden könnten, würde das behandelte Problem ein äußerst anschauliches Zeugnis liefern für die physikalische Bedeutung der theoretisch angenommenen Bewegungen der stationären Zustände. Besonders äußert sich im Effekt die Präzessionsbewegung σ der Bahn in einer solchen Weise, daß man wohl von einem Beweis der Realität dieser Bewegungsart in den stationären Zuständen sprechen dürfte.

Sollte andererseits die theoretische Aussage sich nicht bestätigen, so wäre dies gleichbedeutend mit dem Nachweis des Versagens der Quantentheorie mehrfach periodischer Systeme in komplizierten Fällen, wo es sich um Bewegungen handelt, deren Eigenschaften durchgreifende Ände-

rungen bei einer kontinuierlichen Änderung der Anfangsbedingungen erfahren können.

Unser Gedankengang könnte auch verwendet werden, um Aufschlüsse zu gewinnen über die Präzessionsgeschwindigkeiten von Elektronenbahnen in anderen Atomen als dem Wasserstoff- oder dem ionisierten Heliumatom. Eine Grenze ist bei derartigen Untersuchungen gegeben durch die Größe der erreichbaren magnetischen Feldstärken. Man müßte sich auf Linien beschränken, deren Anfangs- oder Endterm sehr nahe übereinstimmt mit dem entsprechenden Wasserstoffterm, da wir nur in diesem Fall eine kleine Präzessionsgeschwindigkeit erwarten können. So empfehlen sich die *f*-Niveaus von Ortho- und Parhelium und von Lithium. Beim Parhelium würde man wahrscheinlich die besten Aussichten haben, da hier die Niveaus einfach sind und normale Zeemaneffekte geben, wodurch eher eine einfache Interpretation der Versuchsresultate in Aussicht gestellt wird. Immerhin könnten irgendwelche positive Resultate von Versuchen dieser letzteren Art kaum quantitativ interpretiert werden, wenn nicht zuvor die Versuche an Wasserstoff oder an ionisiertem Helium entscheidende Resultate geliefert haben; denn einzig bei diesen Systemen ist es vorläufig möglich, die Werte der Präzessionsfrequenz σ genau zu berechnen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Bohr und Herrn Dr. H. A. Kramers für ihr förderndes Interesse meinen Dank aussprechen.

Kopenhagen, Institut for teoretisk Fysik.

Über Selbsterregungserscheinungen bei Systemen mit gestörter Superposition.

Von **Kurt Heegner** in Berlin.

Mit 21 Abbildungen. (Eingegangen am 2. September 1924.)

Die Selbsterregungserscheinungen, welche bei erzwungenen Schwingungen in gekoppelten Systemen beobachtet werden, sobald diese ein Glied enthalten, das den linearen Gesetzen nicht folgt, werden begründet. Die Untersuchung beginnt mit dem speziellen Fall, daß die selbsterregte Schwingung mit der Erregerfrequenz in einem rationalen Verhältnis steht, und wird auf die Fälle ausgedehnt, in welchen zwei Frequenzen auftreten, die mit der gegebenen Frequenz durch eine lineare aus ganzzahligen Koeffizienten gebildete Beziehung verknüpft sind. Einige Versuche werden beschrieben und einige Oszillogramme mitgeteilt.

Helmholtz hat bekanntlich Schwingungssysteme untersucht, deren rücktreibende Kraft dem Ausschlag nicht proportional ist und unter der Annahme eines quadratischen Kraftgesetzes das Auftreten von Kombinationstönen bei Erregung des Systems durch zwei beliebige Frequenzen begründet[1]). Kombinationstöne treten allgemein auf, sobald das Gesetz der Superposition nicht mehr gültig ist, und man bezeichnet solche Schwingungsgebilde in der Akustik als Systeme mit gestörter Superposition[2]). Bei mechanischen Systemen zeigt die Kraft die Abweichung vom linearen Gesetz, bei elektrischen Systemen die durch ferromagnetische Einwirkung verursachte Selbstinduktion, aber auch die Dämpfung folgt in solchen Systemen stets einem komplizierteren Gesetz. Jedoch sind die in der vorliegenden Arbeit behandelten Erscheinungen im wesentlichen durch das Verhalten der Kraft oder der Selbstinduktion gegeben. Es werden zwei oder mehrere Schwingungssysteme untersucht, die untereinander gekoppelt sind und nur durch eine Frequenz erregt werden. Ich werde zeigen, daß außer dieser Frequenz noch andere Frequenzen möglich sind, welche mit dieser durch eine lineare aus ganzzahligen Koeffizienten gebildete Beziehung verknüpft sind[3]).

a) Voraussetzungen der Theorie. Wir betrachten elektrische Schwingungskreise. Wird die mit einem geschlossenen Eisenkern ver-

---

[1]) Helmholtz, Pogg. Ann. **99**, 497, 1856.

[2]) Waetzmann, Ann. d. Phys. **62**, 371, 1920.

[3]) Die experimentelle Untersuchung habe ich im Laboratorium der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie ausgeführt. Die bei den Frequenzwandlern auftretenden Störerscheinungen, welche ich auf Veranlassung von Dr. A. Meissner näher untersuchte, lenkten mich bereits im Juni 1923 auf den Gegenstand der Abhandlung.

sehene Spule von einem Wechselstrom der Periode T durchflossen, so ist der im Eisenkern in der Volumeneinheit durch Hysteresis hervorgerufene Energieverlust gegeben durch

$$\frac{1}{4\pi T}\int_0^T \mathfrak{H}\, d\mathfrak{B}, \tag{1}$$

indem $\mathfrak{H}$ die Feldstärke und $\mathfrak{B}$ die magnetische Induktion bedeutet. Unter der Annahme, daß das Eisen keine Hysteresis zeigt, wird das Integral (1) zu Null, und diese Gleichung bildet den Ausgangspunkt unserer Betrachtung.

Ferner wird angenommen, daß das Eisen in hinreichendem Maße unterteilt ist und die Wirbelstromverluste zu vernachlässigen sind.

In einem Schwingungskreise, dessen Spule einen Eisenkern enthält, ändert eine frei abklingende Schwingung ihre Frequenz wesentlich. Eine erzwungene Schwingung besitzt auch in der Nähe der Resonanz starke Oberschwingungen. Schaltet man in hinreichendem Maße eisenfreie Selbstinduktion in den Kreis und verkleinert entsprechend die Kapazität, so kann in erster Annäherung wiederum von einer Eigenfrequenz des Kreises gesprochen werden, und der Strom erweist sich in der Nähe der Resonanz als annähernd oberschwingungsfrei. Diese Maßnahme berührt die zu beschreibenden Vorgänge in keiner Weise. Eine Spule stellt indessen keine verlustfreie Selbstinduktion dar, und die Vermehrung des Widerstandes beim Zuschalten von Spulen ändert den Sachverhalt. Bei meinen Versuchen habe ich stets in den einzelnen Kreisen eine eisenfreie Selbstinduktion geschaltet, welche größer als die maximale Eisenkernselbstinduktion war, und die von der idealisierenden Theorie geforderten Frequenzen traten gegenüber anderen Oberschwingungen und Kombinationstönen deutlich hervor.

b) Stabilität der erzwungenen Schwingungszustände in einem Kreise mit Eisenkernspule. Bei der Erregung eines Schwingungskreises, welcher eine Eisenkernspule enthält, beobachtet man „Kipperscheinungen“[1]). Diese werden dadurch verursacht, daß die Amplitude keine eindeutige Funktion der Spannung ist. Obschon diese Erscheinung nur in mittelbarem Zusammenhange zum Gegenstand der Untersuchung

---

[1]) Barkhausen, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 267, 1909. Martienssen, Phys. ZS. **11**, 448, 1910. Zenneck, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **17**, 1, 1921. Bei Barkhausen und Lichte, Ann. d. Phys. **62**, 371, 1920, sind Kippkurven an einem mechanischen Schwingungsgebilde aufgenommen.

steht, erweist es sich dennoch als notwendig, hierüber einige Mitteilungen zu machen. Entsprechend den gemachten Annahmen setzen wir

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 \cos \nu t \tag{1}$$

und es läßt sich der Verlauf der Spannung an der Eisenkernspule berechnen, sobald die Magnetisierungskurve

$$\mathfrak{B} = f(\mathfrak{H}) \tag{2}$$

bekannt ist. Die Berechnung der Grundkomponente der Spannung und die Division durch die Stromamplitude liefert den Scheinwiderstand der Eisenkernspule

$$L_e \nu = -c \frac{2}{T} \int_0^T \sin \nu t \, d\mathfrak{B} = c \frac{2\nu}{T} \int_0^T \cos \nu t \, \mathfrak{B} \, dt. \tag{3}$$

Hierin bedeutet L_e die „mittlere Selbstinduktion" der Spule und c eine leicht angebbare Konstante. Der Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft E_0 des Wechselstromgenerators und dem Strom J_0 im Schwingungskreise ist gegeben durch die Gleichung

$$\left(\frac{E_0}{J_0}\right)^2 = R^2 + \left(L_e \nu + L_0 \nu - \frac{1}{C\nu}\right)^2, \tag{4}$$

in welcher R den Widerstand, L_0 die eisenfreie Selbstinduktion und C die Kapazität des Schwingungskreises bedeutet. Die Eisenkernselbstinduktion L_e ist zufolge (2) und (3) von $\mathfrak{H}_0$ bzw. J_0 abhängig. Wählt man daher J_0 als unabhängige Variable, so kann E_0 oder L_0 oder ν berechnet werden[1]). Fig. 2 stellt eine Stromspannungscharakteristik dar. Den Verlauf der Kurve überblickt man leicht, wenn die Beziehung (4) in Abhängigkeit von $L_e \nu$ und $E_0^2 : J_0^2$ als Parabel aufgezeichnet, außerdem die Beziehung zwischen $L_e \nu$ und J_0^2 eingetragen wird, wie in Fig. 1 geschehen ist. Die mittlere Proportionale aus den Ordinaten der beiden Kurven ergibt die Spannung E_0. Durch Verschiebung der Parabel parallel zur Abszisse erhält man alle Kurven, welche durch Änderung von L_0 oder C entstehen. Die Verschiebung der Parabel parallel zur Ordinatenachse zeigt den Einfluß des Widerstandes R. Für $R = 0$ berührt die Parabel die Abszissenachse, während die Kurve in Fig. 2 die Ordinatenachse berührt.

In Fig. 3 ist eine experimentell aufgenommene „Resonanzkurve" wiedergegeben. Sie stellt die Abhängigkeit der effektiven Stromwerte $J_0 : \sqrt{2}$ von der eisenfreien Selbstinduktion L_0 dar. Der labile Teil der Kurve ist zum Teil durch eine gestrichelte Gerade angedeutet. Es wird

[1]) Vgl. Schunk und Zenneck, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **19**, 117, 1922.

ersichtlich, daß nur auf dem ansteigenden Teil, also bei höher gestimmtem Schwingungskreis die Amplitude in jeder Größe einstellbar ist. Wird der Eisenkern durch Gleichstrom vormagnetisiert, so gewinnt die Kurve das Aussehen von Fig. 4. Auf dem ansteigenden Teil sind nur die größeren Amplituden stabil, die mittelgroßen Amplituden sind jedoch durch den absteigenden Teil der Kurve herstellbar. In dem vorliegenden Beispiel springt der Strom, sobald man von kleinen Werten von L_0 herkommt, zunächst in den absteigenden Teil und springt erst beim Rück-

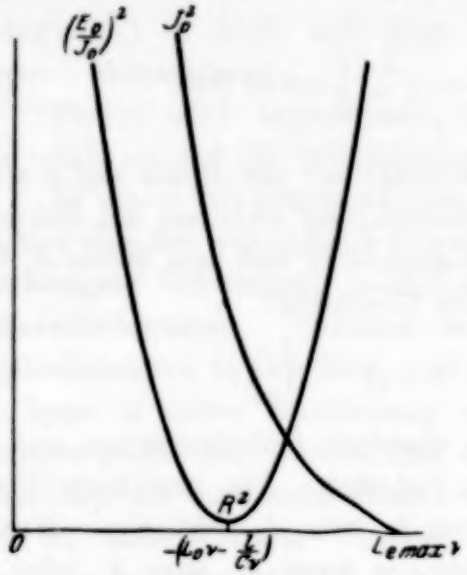


Fig. 1.

Fig. 2.

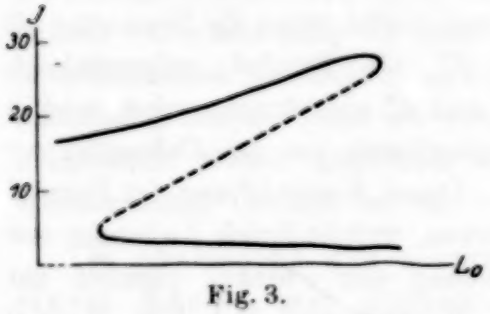


Fig. 3.

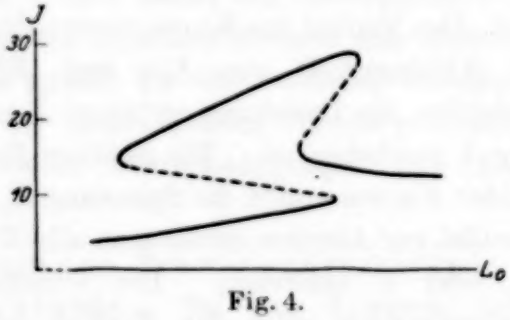


Fig. 4.

gang in den Kurventeil größter Amplituden. Bei Vormagnetisierung lassen sich Kurven herstellen, welche keine labilen Teile enthalten und dennoch so große Amplituden erreichen, daß sie für die Untersuchung der Selbsterregungserscheinungen brauchbar sind. In solchen Fällen ist jede Amplitude zweifach herstellbar.

c) Spezielle Selbsterregung. An den Eisenkern wird vermittelst einer Wicklung ein zweiter Schwingungskreis geschaltet (Fig. 5). Wird dieser auf die m-te Oberschwingung der Generatorfrequenz ν abgestimmt, so

entsteht in ihm ein Arbeitsstrom dieser Oberschwingung. Ist außerdem noch eine Vormagnetisierung des Eisenkerns durch Gleichstrom vorgesehen, wie in Fig. 5 eingezeichnet, so wird die Feldstärke entsprechend den drei auf den Kern einwirkenden Strömen die Form annehmen:

$$\mathfrak{H} = a_0 + a_1 \cos \nu t + a_m \cos (m \nu t + \varphi). \tag{1}$$

Nunmehr ist an die Voraussetzung

$$\frac{2}{T} \int_0^T \mathfrak{H} \, d\mathfrak{B} = 0 \tag{2}$$

zu erinnern. Zufolge (1) zerfällt das Integral in drei Teilintegrale, von denen das erste

$$\frac{2}{T} \int_0^T a_0 \, d\mathfrak{B} \tag{3}$$

verschwindet. Dies bringt nur die bekannte Tatsache zum Ausdruck, daß der Gleichstrom weder Energie liefern noch entziehen kann. Das zweite und dritte Teilintegral wird im allgemeinen nicht verschwinden, es folgt aber aus (2)

$$\frac{2 a_1}{T} \int_0^T \cos \nu t \, d\mathfrak{B} = - \frac{2 a_m}{T} \int_0^T \cos (m \nu t + \varphi) \, d\mathfrak{B}. \tag{4}$$

Die Gleichung bedeutet nichts anderes, als daß die vom Generatorkreis in der Frequenz ν abgegebene Energie von dem Sekundärkreis in der Frequenz $m\nu$ verbraucht wird, vorausgesetzt, daß das linksstehende Integral einen positiven Wert hat. Dies Integral kann auch geschrieben werden:

$$\frac{2 a_1 \nu}{T} \int_0^T \sin \nu t \, \mathfrak{B} \, dt, \tag{5}$$

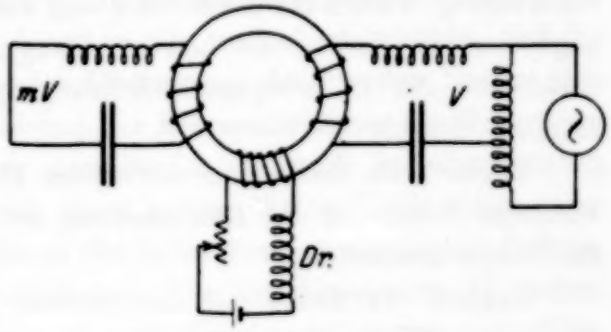


Fig. 5.

und man folgert aus dieser Darstellung leicht, daß die Integrale in (4) das Vorzeichen wechseln, wenn der Phase φ das entgegengesetzte Vorzeichen erteilt wird. Insbesondere verschwinden die Integrale für $\varphi = 0$. Diese Leistungsbetrachtung stellt die Möglichkeit einer Frequenzunterteilung in Aussicht. Läßt man auf den Sekundärkreis einen Generator mit der Frequenz $m\nu$ arbeiten, so kann in dem ursprünglichen Generator-

kreis ein Strom der Periode ν aufrecht erhalten werden, wenn dieser auf die Periode ν abgestimmt ist. Beim Öffnen dieses Kreises ist jedoch in der Leerspannung der Eisenkernwicklung eine solche Unterschwingung nicht vorhanden. Deshalb kann es sich nur um einen speziellen Fall von Selbsterregung handeln, wenn ein solches Phänomen zustande kommt.

Nähere Einsicht über das Anlaufen solcher Schwingungen geben die Anfangsglieder der Reihenentwicklungen für die Integrale in (4). Es werde die Abhängigkeit der magnetischen Induktion $\mathfrak{B}$ von der Feldstärke $\mathfrak{H}$ nach Potenzen von $\mathfrak{H}$ entwickelt:

$$\mathfrak{B} = c_1 \mathfrak{H} + c_3 \mathfrak{H}^3 + c_5 \mathfrak{H}^5 + \cdots \tag{6}$$

Wie die Reihenentwicklung der arctg-Funktion lehrt, sind solche Reihen nur bedingt konvergent. Indessen zeigt die Erfahrung, daß für die Selbsterregungserscheinungen im allgemeinen nur mittelgroße Amplituden

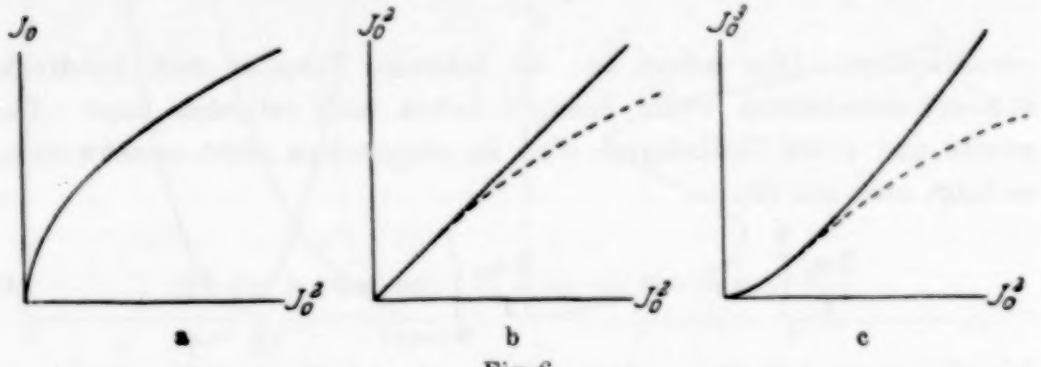


Fig. 6.

der Primärfrequenz erforderlich sind. Die Amplituden der selbsterregten Schwingung werden für die Betrachtung des Anschwingens als sehr klein angenommen. Indem die Leistungsintegrale in (4) nach Potenzen der Amplitude der zu erregenden Schwingung entwickelt werden, gelten folgende Gesetze:

Beginnt die Reihe mit der ersten Potenz, so ist die zu erregende Frequenz bereits in der Leerspannung der Wicklung enthalten (Prinzip des Frequenzwandlers).

Beginnt die Reihe mit der zweiten Potenz, so kann selbständige Eigenerregung der Frequenz stattfinden.

Beginnt die Reihe mit der dritten oder einer noch höheren Potenz, so handelt es sich, sobald der Vorgang möglich ist, um unselbständige Eigenerregung.

Diese Sätze sind leicht einzusehen, sobald man die im Sekundärkreis verbrauchte Leistung $^1/_2 R J_0^2$ vergleicht mit der zugeführten Leistung, welche im Anfangsstadium den Potenzen J_0, J_0^2, J_0^3 ... proportional ist.

In den Figuren 6a, b, c ist J_0^2 als Abszisse aufgetragen und als Ordinaten J_0, J_0^2, J_0^3. Im ersten Fall zeigt die Kurve im Ursprung die Steilheit unendlich. Es entsteht daher bei jeder Belastung des Sekundärkreises ein Strom in diesem. Im zweiten Fall hat die Kurve im Ursprung eine endliche Steilheit, und sobald mehr Energie nachgeliefert wird, als verbraucht wird, laufen die Schwingungen an. Im dritten Fall zeigt die Kurve im Ursprung die Steilheit Null, die Anordnung verhält sich wie ein Röhrensender mit negativem Gitterpotential.

Diese Betrachtungen sollen an den einfachsten Beispielen erläutert werden. Für die Verdopplung $m = 2$ gewinnt (1) die Gestalt

$$\mathfrak{H} = a_0 + a_1 \cos \nu t + a_2 \cos (2\nu t + \varphi). \tag{7}$$

Erheben wir den Ausdruck in die dritte Potenz, so gibt es nur ein Glied, für welches das Integral in (5) nicht verschwindet, nämlich

$$3 a_0 a_1 a_2 \cos (\nu t + \varphi). \tag{8}$$

Dieses Glied ist dadurch ausgezeichnet, daß es gegenüber der in (7) angenommenen Grundschwingung einen Phasenunterschied besitzt. Man erhält als Anfangsglied der Entwicklung des Teilintegrals in (5)

$$-3 c_3 \nu \sin \varphi \, . \, a_0 a_1^2 a_2 \ldots \tag{9}$$

Derselbe Ausdruck muß sich aus dem rechtsstehenden Integral in (4) ergeben. Da a_2 in der ersten Potenz auftritt, folgert man, daß in der Leerspannung der Eisenkernwicklung die Frequenz 2ν enthalten ist. Dies ist, wie bekannt, auf die Vormagnetisierung zurückzuführen und kommt in dem Faktor a_0 zum Ausdruck. Wird die Frequenz 2ν durch den Generator gegeben, so folgt, da a_1 in (9) quadratisch eingeht, daß die halbe Frequenz bei entsprechender Abstimmung des zweiten Kreises sich selbst erregen kann[1]). Bei Änderung der Eigenschwingung des Generatorkreises erhält man sowohl im ansteigenden als auch im absteigenden Teil der Resonanzkurve, sobald diese nahezu keine Kippstellen mehr enthält, einen Bereich, in welchem die halbe Frequenz im Sekundärkreis sich selbst erregt. Bei Verminderung der Maschinenspannung ziehen sich die Bereiche zu einem zusammen, auch dieser verschwindet schließlich. Die Abstimmung des Sekundärkreises ist infolge der veränderlichen Selbstinduktion der Eisenkernwicklung nur näherungsweise definiert, und so findet man bei Änderung der eisenfreien Selbstinduktion des Sekundärkreises einen bestimmten Bereich, innerhalb dessen die halbe

[1]) Die Frequenzhalbierung wurde von mir zuerst erkannt und sowohl am vormagnetisierten Eisenkern als auch am normalen Verdoppler hergestellt.

Frequenz sich erregt. Die verschiedenen Zustände unterscheiden sich durch den Phasenwinkel φ.

Das Ergebnis läßt sich auf die ungeraden Oberschwingungen der halben Frequenz ausdehnen, indem der Sekundärkreis selbständiger Eigenerregung fähig wird, sobald er auf die $(m + \frac{1}{2})$fache Frequenz der Generatorfrequenz abgestimmt wird. Für die Quinte gelingt der Versuch noch leicht.

Fehlt die Vormagnetisierung durch Gleichstrom, so wird a_0 zu Null, und das in (9) berechnete Anfangsglied verschwindet. Erst die fünfte Potenz von $\mathfrak{H}$ in der Entwicklung (6) liefert das Anfangsglied, und zwar findet man

$$-\tfrac{5}{8} c_5 \nu \sin 2\varphi \,.\, a_1^4 a_2^2 \ldots \qquad (10)$$

Dem Ausdruck ist zu entnehmen, daß die Verdopplung der Frequenz ohne Vormagnetisierung zu den Fällen selbständiger Eigenerregung gehört [1]). Da keine Vormagnetisierung vorhanden ist, kann die Amplitude im Generatorkreis nur auf dem ansteigenden Ast der Resonanzkurve auf jeden gewünschten Wert gebracht werden (Fig. 3). Man findet eine optimale Amplitude, bei welcher der Sekundärkreis bei bester Abstimmung die größte Energie aufnimmt. Das Ergebnis ist wiederum verallgemeinerungsfähig, indem die Erzeugung jeder geraden Oberschwingung am nicht vormagnetisierten Eisenkern zu den Fällen selbständiger Eigenerregung gehört.

Für die Verdreifachung $m = 3$ ergibt sich das Anfangsglied

$$-\tfrac{3}{4} c_3 \nu \sin \varphi \,.\, a_1^3 a_3 \ldots \qquad (11)$$

Der Ausdruck bestätigt die bekannte Tatsache, daß die dreifache Frequenz in der Leerspannung der Eisenkernwicklung vorhanden ist, auch wenn keine Vormagnetisierung angewendet wird. Hingegen stellt die Frequenzdreiteilung einen Fall von unselbständiger Eigenerregung dar, in welchem die Reihenentwicklung mit der dritten Potenz beginnt. Der Satz läßt sich wiederum auf die ungeraden Oberschwingungen der Frequenz $\nu/3$ übertragen, sobald diese nicht auch Oberschwingungen der Generatorfrequenz ν sind, also auf die Frequenzen $(2m \pm \frac{1}{3})\nu$. Auch für die geraden Oberschwingungen $(2m \pm \frac{2}{3})\nu$ ist das Anfangsglied von der dritten Potenz, sobald Vormagnetisierung hinzugesetzt wird. Die unselbständige Eigenerregung kann dargestellt werden, indem zunächst eine Verdreifachung hergestellt wird und durch einen zweiten Frequenzwandler von

[1]) Daß durch einen nicht vormagnetisierten Eisenkern die doppelte Frequenz erzeugt werden kann, ist im Laboratorium der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie seit längerer Zeit bekannt.

kleinerem Eisenvolumen und etwas höherer Windungszahl der Wicklungen die dreifache Frequenz wiederum auf die Generatorfrequenz herabgesetzt wird. Die durch sehr lose Kopplung mit dem Generatorkreis im Tertiärkreis erhaltene Amplitude reißt bei Änderung der eisenfreien Selbstinduktion nach beiden Seiten hin ab und ist ohne die Kopplung nicht wieder herstellbar. Eine noch einwandfreiere Darstellung wird aus der folgenden allgemeinen Betrachtung hervorgehen, indem es gelang, die Frequenz $\frac{2}{3}\nu$ bei Vormagnetisierung hervorzubringen.

d) Allgemeine Selbsterregung. Hat das System mehrere Eigenschwingungen, so können mehrere Frequenzen entstehen, welche mit der Erregerfrequenz in einer linearen Beziehung stehen. Bedeutet ν_1 die Erregerfrequenz und ν_2 und ν_3 die entstehenden Frequenzen, so bestehe die Beziehung

$$\alpha\nu_1 = \beta\nu_2 + \gamma\nu_3, \tag{1}$$

indem α, β, γ positive ganze Zahlen ohne gemeinsamen Teiler seien. Die Feldstärke nimmt die Gestalt an

$$\mathfrak{H} = a_0 + a_1\cos(\nu_1 t + \varphi_1) + a_2\cos(\nu_2 t + \varphi_2) + a_3\cos(\nu_3 t + \varphi_3). \tag{2}$$

Die Teilintegrale des Integrals von c)(2) sind nunmehr über mehrere Perioden zu erstrecken, damit sie einen bestimmten Wert annehmen, indem die Energiebelieferung von Periode zu Periode verschieden ausfällt. Es ist aber nicht nur die Summe dieser Teilintegrale gleich Null, sondern es gilt auch die Beziehung

$$\frac{2a_1}{T}\int_0^T \cos(\nu_1 t + \varphi_1)\,d\mathfrak{B} : \frac{2a_2}{T}\int_0^T \cos(\nu_2 t + \varphi_2)\,d\mathfrak{B} : \frac{2a_3}{T}\int_0^T \cos(\nu_3 t + \varphi_3)\,d\mathfrak{B}$$

$$= \alpha\nu_1 : -\beta\nu_2 : -\gamma\nu_3. \tag{3}$$

Da α, β, γ positiv sind, so folgt aus diesem Satz die Energieverteilung der von der Frequenz ν_1 an die Frequenzen ν_2 und ν_3 abgegebenen Leistung. Der Beweis folgt ohne weiteres, wenn man die Anfangsglieder der Reihen für die Teilintegrale bestimmt.

Wir nehmen zunächst an, daß $\alpha + \beta + \gamma$ eine gerade Zahl sei und keine Vormagnetisierung vorhanden ist, also $a_0 = 0$ ist, und erheben den Ausdruck in (2) für $\mathfrak{H}$ in die $(\alpha + \beta + \gamma - 1)$-Potenz. Unter den auftretenden Gliedern befindet sich auch ein solches von der Form

$$\frac{(\alpha+\beta+\gamma-1)!}{(\alpha-1)!\,\beta!\,\gamma!}\, a_1^{(\alpha-1)} a_2^{\beta} a_3^{\gamma} \cos^{(\alpha-1)}(\nu_1 t + \varphi_1)\cos^{\beta}(\nu_2 t + \varphi_2)$$
$$\cos^{\gamma}(\nu_3 t + \varphi_3).$$

Auf Grund der Gleichung

$$\cos x \cos y = \tfrac{1}{2}[\cos(x+y) + \cos(x-y)]$$

und der Beziehung (1), welche in die Gestalt gebracht werden kann

$$\nu_1 = (1-\alpha)\,\nu_1 + \beta\,\nu_2 + \gamma\,\nu_3,$$

schließen wir auf das Glied

$$\frac{(\alpha+\beta+\gamma-1)!}{2^{(\alpha+\beta+\gamma-2)}(\alpha-1)!\,\beta!\,\gamma!}\,a_1^{(\alpha-1)}\,a_2^{\beta}\,a_3^{\gamma}\cos[(\nu_1 t+\varphi_1) + (-\alpha\varphi_1+\beta\varphi_2+\gamma\varphi_3)], \quad (4)$$

welches von der Periode ν_1 ist, jedoch eine andere Phase besitzt als das Glied der Periode ν_1 in (2). Man erhält für das Anfangsglied des ersten Teilintegrals den Wert

$$-\frac{(\alpha+\beta+\gamma-1)!}{2^{(\alpha+\beta+\gamma-2)}\alpha!\,\beta!\,\gamma!}\,c_{\alpha+\beta+\gamma-1}\cdot\alpha\,\nu_1\sin(-\alpha\varphi_1+\beta\varphi_2+\gamma\varphi_3)\,a_1^{\alpha}\,a_2^{\beta}\,a_3^{\gamma}. \quad (5)$$

Nunmehr ist leicht weiterzuschließen. Die Umformungen der Gleichung (1)

$$\nu_2 = \alpha\,\nu_1 - (\beta-1)\,\nu_2 - \gamma\,\nu_3,$$
$$\nu_3 = \alpha\,\nu_1 - \beta\,\nu_2 - (\gamma-1)\,\nu_3$$

liefern die Glieder der Perioden ν_2 und ν_3

$$\left.\begin{aligned}&\frac{(\alpha+\beta+\gamma-1)!}{2^{(\alpha+\beta+\gamma-2)}\alpha!\,(\beta-1)!\,\gamma!}\cdot a_1^{\alpha}\,a_2^{(\beta-1)}\,a_3^{\gamma}\cos[(\nu_2 t+\varphi_2) - (-\alpha\varphi_1+\beta\varphi_2+\gamma\varphi_3)],\\ &\frac{(\alpha+\beta+\gamma-1)!}{2^{(\alpha+\beta+\gamma-2)}\alpha!\,\beta!\,(\gamma-1)!}\,a_1^{\alpha}\,a_2^{\beta}\,a_3^{(\gamma-1)}\cos[(\nu_3 t+\varphi_3) - (-\alpha\varphi_1+\beta\varphi_2+\gamma\varphi_3)].\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Die Aufstellung der Anfangsglieder der Teilintegrale ergeben den Satz in (3), und die Betrachtung kann auf alle folgenden Glieder ausgedehnt werden.

Für den Fall, daß $\alpha+\beta+\gamma$ eine ungerade Zahl ist, treten die Anfangsglieder erst in der $2(\alpha+\beta+\gamma)-1$-Potenz von $\mathfrak{H}$ auf. Experimentell hat dieser Fall keine Bedeutung. Bei Vormagnetisierung befinden sich die Anfangsglieder jedoch bereits in der $\alpha+\beta+\gamma$-Potenz, und zwar ist die Betrachtung dieselbe wie zuvor, indem nur die Werte in (4), (5), (6) mit dem Faktor

$$a_0(\alpha+\beta+\gamma)$$

zu multiplizieren sind. Im besonderen erhält man an Stelle von (5)

$$-\frac{(\alpha+\beta+\gamma)!}{2^{(\alpha+\beta+\gamma-2)}\alpha!\,\beta!\,\gamma!}\,c_{\alpha+\beta+\gamma}\cdot\alpha\,\nu_1\sin(-\alpha\varphi_1+\beta\varphi_2+\gamma\varphi_3)\,a_0\,a_1^{\alpha}\,a_2^{\beta}\,a_3^{\gamma}. \quad (7)$$

Um dies für den einfachsten und wichtigsten Fall

$$\alpha=\beta=\gamma=1$$

zu erläutern, so ergibt die dritte Potenz von

$$\mathfrak{H} = a_0 + a_1 \cos(\nu_2 + \nu_3)t + a_2 \cos(\nu_2 t + \varphi_2) + a_3 \cos(\nu_3 t + \varphi_3)$$

die Glieder der Perioden $\nu_2 + \nu_3$, ν_2, ν_3 von verschiedener Phase:

$$3\, a_0 a_2 a_3 \cos[(\nu_2 + \nu_3)t + (\varphi_2 + \varphi_3)],$$
$$3\, a_0 a_1 a_2 \cos[(\nu_2 t + \varphi_2) - (\varphi_2 + \varphi_3)],$$
$$3\, a_0 a_1 a_2 \cos[(\nu_3 t + \varphi_3) - (\varphi_2 + \varphi_3)].$$

Die entwickelten Anfangsglieder der Teilintegrale gestatten in derselben einfachen Weise, wie bei der speziellen Eigenerregung, zu entscheiden, ob ein vorgegebener Fall zur selbständigen oder unselbständigen Eigenerregung gehört. Nehmen wir an, daß in (5) oder (7) $\beta = 1$, $\gamma = 2$ sei, so könnte die Frequenz ν_3 selbständig anlaufen, wenn die Frequenz ν_2 bereits vorhanden wäre. Da die gemachte Annahme aber nicht zutrifft, so folgt, daß dieser Fall bereits zur unselbständigen Eigenerregung gehört. Die Dimension der anschwingenden Amplituden darf also nur vom zweiten Grade sein, wie aus (3) bewiesen werden kann. Daher ist $\beta = 1$, $\gamma = 1$, oder es besteht die Gleichung

$$\alpha \nu_1 = \nu_2 + \nu_3. \tag{8}$$

Diese Gleichung umfaßt alle Fälle selbständiger Eigenerregung. Überzeugen wir uns, daß die bisher aufgeführten Erscheinungen in (8) enthalten sind. Ist α ungerade, so liefert $\nu_2 = \nu_3$ die Erregung der halben Frequenz und ihrer ungeraden Oberschwingungen bei Vormagnetisierung. Ist α durch 4 teilbar, so liefert $\nu_2 = \nu_3$ die Erregung der doppelten Frequenz und ihrer Oberschwingungen bei nicht vormagnetisiertem Eisenkern. Für gerade α stellt die Gleichung allgemein die Störerscheinungen dar, welche an Frequenzwandlern bei zu starker Rückwirkung des Sekundärsystems beobachtet werden. Die Eigenschwingung des Systems ist dann nicht mehr durch $\frac{\alpha}{2}\,\nu_1$ gegeben, sondern teilt sich in die Frequenzen ν_2 und ν_3 auf. Experimentelles Interesse haben nur die Fälle $\alpha = 1$ und 2. Außerdem behandeln wir den Fall unselbständiger Erregung

$$\alpha = 1, \quad \beta = 1, \quad \gamma = 2.$$

Diese drei Fälle sind dadurch ausgezeichnet, daß die Anfangsglieder in (5) und (7) bereits durch die dritte Potenz von $\mathfrak{H}$ gegeben werden.

Wir betrachten zunächst den Fall

$$2\nu_1 = \nu_2 + \nu_3. \tag{9}$$

welcher keiner Vormagnetisierung bedarf, indem $\alpha + \beta + \gamma$ gerade ist. Sobald die Frequenzen ν_2 und ν_3 von ν_1 wesentlich entfernt sind, ist

der Fall realisierbar durch drei Schwingungskreise, welche nur durch den Eisenkern gekoppelt sind. Der Generatorkreis ist gegen die Frequenz ν_1 höher zu stimmen, während die beiden anderen Kreise die Eigenschwingungen ν_2 und ν_3 erhalten. Hiermit lassen sich im besonderen die Frequenzverhältnisse $\nu_1 : \nu_2 : \nu_3 = 2 : 3 : 1$ oder $3 : 5 : 1$ herstellen. Der äußerste Grenzfall $1 : 2 : 0$ stellt die Verdopplung ohne Vormagnetisierung dar. Da die Frequenzen ν_1, ν_2, ν_3 annähernd Eigenschwingungen eines Systems von gekoppelten abgestimmten Kreisen sein können, so ist keineswegs notwendig, daß die Eisenkernspule in der Kopplung liegt. Es bedarf auch nur zweier Kreise, indem die Generatorfrequenz nicht notwendig Eigenschwingung des Systems zu sein braucht, und diese noch hinreichend durchdringt, sobald ν_2 und ν_3 in der Nähe von ν_1 liegen. Wir betrachten den Fall, daß die Eisenkernspule in den Sekundärkreis geschaltet ist (Fig. 7). Der Strom im Sekundärkreise habe die Form

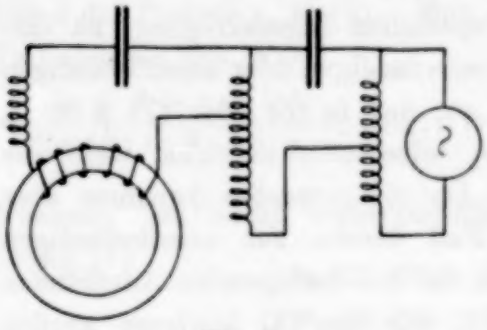


Fig. 7.

$$i_2 = J_{21} \cos \nu_1 t + J_{22} \cos (\nu_2 t + \varphi_2) + J_{23} \cos (\nu_3 t + \varphi_3). \quad (10)$$

Für den Primärstrom nehmen wir an, daß die Generatorfrequenz ν_1 um die Phase $\frac{\pi}{2}$ gegen den Sekundärstrom verschoben ist, die kürzere Kopplungsfrequenz ν_2 um die Phase π. Der Primärstrom nimmt sodann die Gestalt an

$$i_1 = J_{11} \cos\left(\nu_1 t + \frac{\pi}{2}\right) + J_{12} \cos (\nu_2 t + \varphi_2 + \pi) + J_{13} \cos (\nu_3 t + \varphi_3). \quad (11)$$

Für den Fall, daß die Amplituden der selbsterregten Frequenzen ν_2 und ν_3 in beiden Kreisen gleich groß sind, lassen die Ausdrücke in (10) und (11) die Umformung zu:

$$\left.\begin{aligned} i_2 &= J_{21} \cos \nu_1 t + 2 J_{22} \cos\left(\nu_1 t + \frac{\varphi_2 + \varphi_3}{2}\right) \cos\left(\frac{\nu_2 - \nu_3}{2} t + \frac{\varphi_2 - \varphi_3}{2}\right), \\ i_1 &= J_{11} \cos\left(\nu_1 t + \frac{\pi}{2}\right) + 2 J_{12} \cos\left(\nu_1 t + \frac{\varphi_2 + \varphi_3}{2} + \frac{\pi}{2}\right) \\ &\qquad \cos\left(\frac{\nu_2 - \nu_3}{2} t + \frac{\varphi_2 - \varphi_3}{2} + \frac{\pi}{2}\right). \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Die gemachten Annahmen können nur näherungsweise eintreten. Indessen ist der Amplitudenverlauf dieser Ströme leicht zu konstruieren (Fig. 8). Zwei Vektoren AB und BC, welche den Winkel $\frac{\varphi_2 + \varphi_3}{2}$ miteinander bilden, werden addiert. Der zweite Vektor hat einen in der Frequenz $\frac{\nu_2 - \nu_3}{2}$ veränderlichen Absolutwert, wie in Fig. 8 angedeutet ist. Der Winkel $\frac{\varphi_2 + \varphi_3}{2}$ liegt zwischen den Grenzen 0 und $\frac{\pi}{2}$, indem für die Grenzen selbst die Werte der Teilintegrale in (3) verschwinden. Bemerkenswert ist, daß die Zustände für die Winkel 0 und $\frac{\pi}{2}$ mit dem Röhrensender herstellbar sind[1]). Die Ströme i_1 und i_2 in (12) sind sowohl in der Frequenz ν_1 als auch in der Frequenz $\frac{1}{2}(\nu_2 - \nu_3)$ um die Phase $\frac{\pi}{2}$ gegeneinander verschoben. Trägt man daher den Amplitudenverlauf von i_1 als Abszisse und den von i_2 als Ordinate auf,

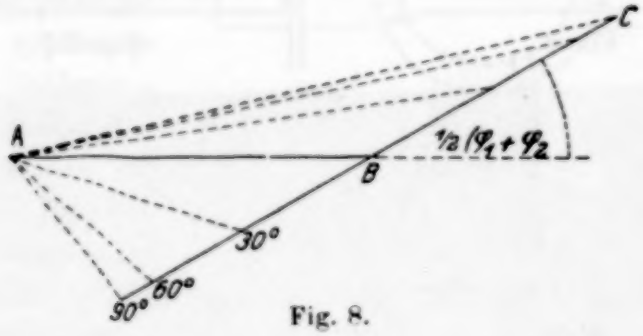


Fig. 8.

so erhält man eine Kurve wie in Fig. 9, welche im angegebenen Sinne durchlaufen wird. Diese Kurve stellt zugleich die Abhängigkeit zwischen der vom Primärkreis im Sekundärkreis hervorgerufenen Spannung und dem Strom des Sekundärkreises dar. Wird die Kurve von Fig. 9 in Fig. 2, welche die Einwirkung der Spannung auf den Strom darstellt, eingetragen, so ergibt sich, daß der Vorgang sich im Sinne der Kipperscheinung abspielt. In der Tat wird mit wachsender Kopplung zwischen Primär- und Sekundärkreis das Kippen durch den aus drei Frequenzen gebildeten Vorgang abgelöst. Bei hinreichender Kopplung lassen sich durch einen mit dem Primärkreis gekoppelten Wellenmesser genau drei Frequenzen feststellen.

[1]) ZS. f. Phys. **24**, 366—393, 1924, Abschnitt c.

Das Oszillogramm 10, welches bei Frequenz $2\pi \cdot 4500$ aufgenommen ist, stellt den Vorgang dar, indem die obere Kurve den Primärstrom, die untere Kurve den Sekundärstrom wiedergibt. Diesem Oszillogramm ist der Amplitudenverlauf in Fig. 11 entnommen, indem die Schwingungsanzahl als Parameter eingezeichnet ist.

Der zweite zu untersuchende Fall

$$\nu_1 = \nu_2 + \nu_3 \tag{13}$$

bedarf einer Vormagnetisierung. Die sich selbst erregenden Frequenzen ν_2 und ν_3 sind beide tiefer als die Generatorfrequenz ν_1. Der Eisenkern

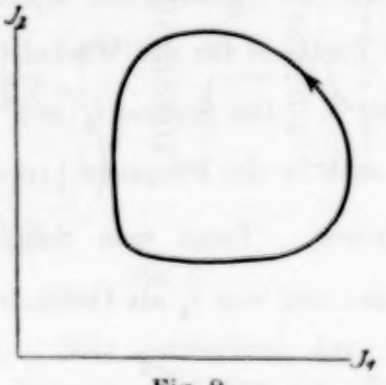


Fig. 9.

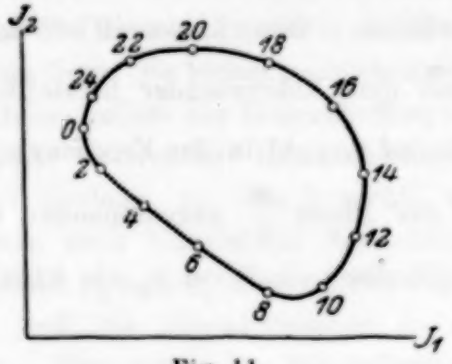


Fig. 11.

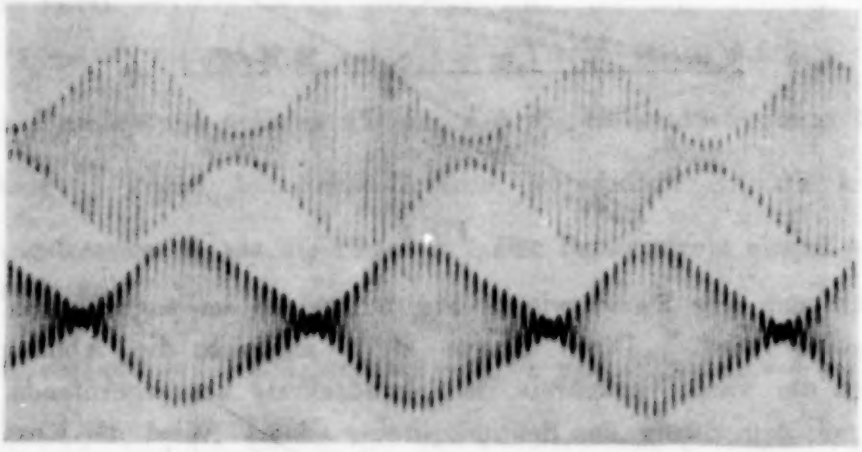


Fig. 10.

muß nunmehr in die Kopplung gelegt werden, auch bedarf man im allgemeinen dreier Kreise (Fig. 12). Der Gleichstromkreis kann aufgefaßt werden als ein vierter Kreis von der Frequenz Null mit unendlich großer Selbstinduktion und unendlich großem geladenen Kondensator. Wird dieser Kreis durch einen zweiten Generatorkreis ersetzt, welcher die Frequenz ν_0 liefert, so erweitert sich die Gleichung (13) zu

$$\nu_0 + \nu_1 = \nu_2 + \nu_3.$$

Diese Verallgemeinerung umfaßt alle Grundphänomene der selbständigen Eigenerregung, indem für $\nu_0 = \nu_1$ die Gleichung in die von (9) übergeht. An der Schaltung von Fig. 12 werden ähnliche Erscheinungen beobachtet, wie bei der Frequenzhalbierung. Beim Durchlaufen der Resonanzkurve des Generatorkreises tritt sowohl im ansteigenden als auch im absteigenden Teil die Selbsterregung der Frequenzen ν_2 und ν_3 ein, bei Änderung der eisenfreien Selbstinduktion eines der beiden anderen Kreise halten sich die selbsterregten Frequenzen innerhalb eines bestimmten Bereiches aufrecht, indem eine optimale Einstellung vorhanden ist. Aber es treten viele neue Erscheinungen hinzu. Ähnlich wie beim Röhrensender beobachtet man Kohärenzbereiche[1]), innerhalb deren die Frequenzen in einem rationalen Verhältnis beharren. Diese Bereiche sind um so größer, je kleiner das Zahlenverhältnis ist. Indem für diese Fälle der in (3) bezüglich der Energieverteilung aufgestellte Satz nicht mehr gültig ist, beobachtet man in solchen Bereichen ein entsprechendes Wachsen der Amplitude der selbsterregten Frequenzen. Bereiche, in denen diese Frequenzen das Verhältnis 1 : 2, 2 : 3, 3 : 4 ... haben, lassen sich leicht herstellen, aber es ließen sich auch noch andere Bereiche feststellen.

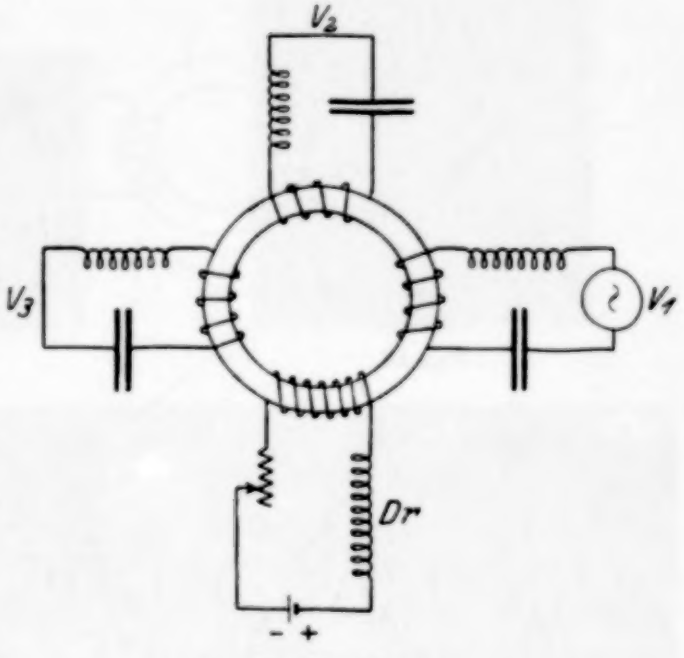


Fig. 12.

Eine besondere Eigentümlichkeit wies der Kohärenzbereich auf, in welchem die Frequenzen ν_1, ν_2, ν_3 sich wie 3 : 2 : 1 verhalten. Die Amplitude im Kreise von der Frequenz ν_2 wächst sprunghaft, während im Kreise der Frequenz ν_3 die Amplitude abfällt[2]). Öffnet man den letzteren Kreis, so bleibt die Schwingung von der Frequenz $\nu_2 = \frac{2}{3}\nu_1$ bestehen.

[1]) ZS. f. Phys. **13**, 392, 1923.

[2]) Einen solchen Sprung beobachtet man auch, sobald (9) gilt und die Frequenzen ν_1, ν_2, ν_3 sich wie 3 : 5 : 1 verhalten.

Es handelt sich um die am Ende des vorigen Artikels erwähnte unselbständige Eigenerregung der Frequenz $\frac{1}{3}\nu_1$. Bei Änderung der eisenfreien Selbstinduktion im Kreise dieser Frequenz reißt die Amplitude nach beiden Richtungen hin ab und ist nur durch Schließung des dritten Kreises wiederherstellbar. Das Oszillogramm 13 stellt zunächst den Kohärenzbereich $\nu_1 : \nu_2 : \nu_3 = 3 : 2 : 1$ dar. Die untere Kurve gibt die Frequenz ν_3 wieder, die obere die Frequenz ν_2, in welcher die Generatorfrequenz ν_1 noch stark enthalten ist. Das Oszillogramm 14 stellt den

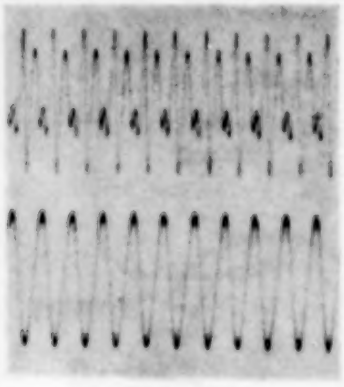


Fig. 13.

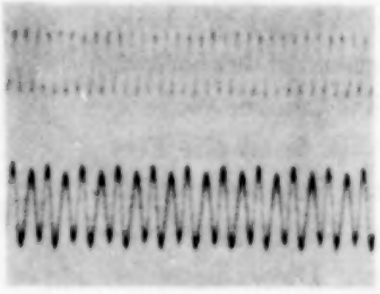


Fig. 14.

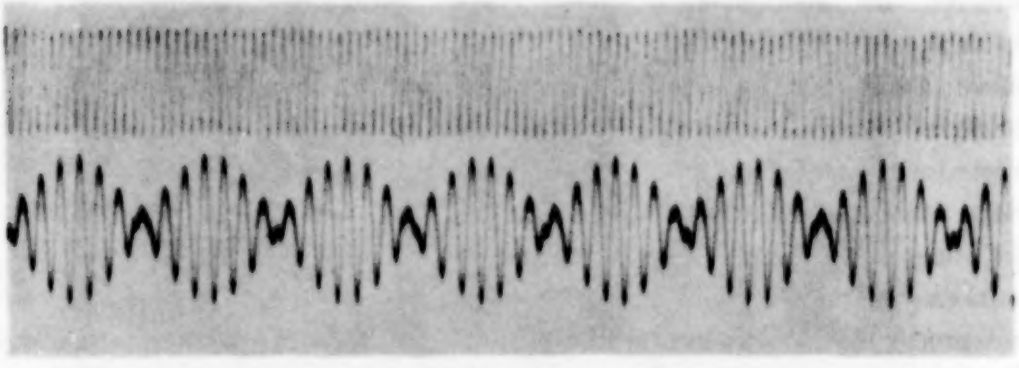


Fig. 15.

Fall unselbständiger Eigenerregung dar, indem die obere Kurve die Generatorfrequenz ν_1, die untere die Frequenz $\frac{2}{3}\nu_1$ wiedergibt. Die untere Kurve ist mit einer unzureichenden Schleife aufgenommen worden, zeigt aber um so deutlicher die Zweidrittelung der Frequenz. Die Umkehrung, bei welcher die Quinte erregt wird, gehört zur selbständigen Eigenerregung, um diese Tatsache nochmals hervorzuheben.

Gelangen die Kreise der Frequenzen ν_2 und ν_3 in die Nähe der Abstimmung, so erhält man in diesen Kreisen Schwebungen, welche aus diesen Frequenzen gebildet sind. Die Grundfrequenz der Schwebung ist

gleich der halben Generatorfrequenz, wie das Oszillogramm 15 zeigt. Aber die Schwebungen lassen sich nicht beliebig lang ausziehen, indem die halbe Generatorfrequenz an die Stelle tritt, welche auch mit einem der Kreise herstellbar ist.

Eine bemerkenswerte Vereinfachung der Schaltung in Fig. 12 besteht darin, daß man einen der Kreise von der Frequenz ν_2 oder ν_3 mit dem Generatorkreis zusammenfallen läßt. Der Generator arbeitet sodann auf einen tiefer gestimmten Kreis, mit einer der selbsterregten Frequenzen

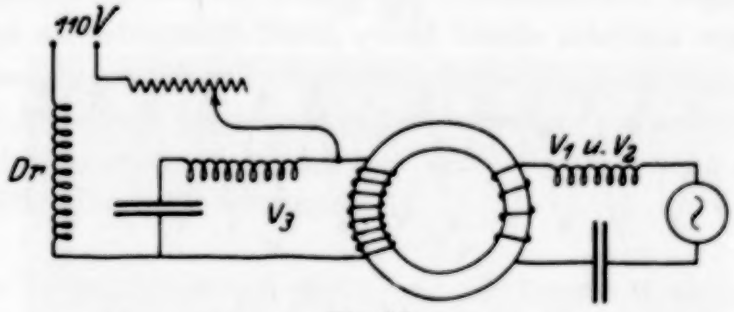


Fig. 16.

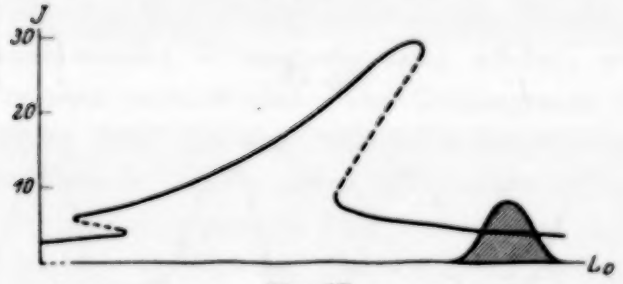


Fig. 17.

Schwebungen bildend (Fig. 16). In dem anderen Kreis befindet sich die zweite selbsterregte Frequenz von der Periode der Halbschwebung. Dieser nunmehr niederfrequente Kreis kann mit dem Gleichstromkreis zusammengelegt werden, und so gelangt man zu Fig. 16. Zur näheren Beschreibung ist eine Kippkurve des Generatorkreises bei einer Vormagnetisierung, wie sie bei den beobachteten Vorgängen verwendet wurde, in Fig. 17 hinzugefügt. Bei Veränderung der eisenfreien Selbstinduktion des Generatorkreises findet bei schnellen Schwebungen die Selbsterregung rechts von der Kippkurve statt, wie in Fig. 17 angedeutet ist. Es gibt eine optimale Einstellung, bei welcher im Generatorkreis voll ausgebildete Schwebungen vorhanden sind und im Niederfrequenzkreis die maximale Amplitude eintritt. Die Oszillogramme 18 und 19 zeigen solche Vorgänge, und zwar gibt 18 einen veränderlichen Vorgang, während 19 den Kohärenzbereich darstellt, in welchem sich die Frequenzen ν_1, ν_2, ν_3 wie $5:4:1$ verhalten.

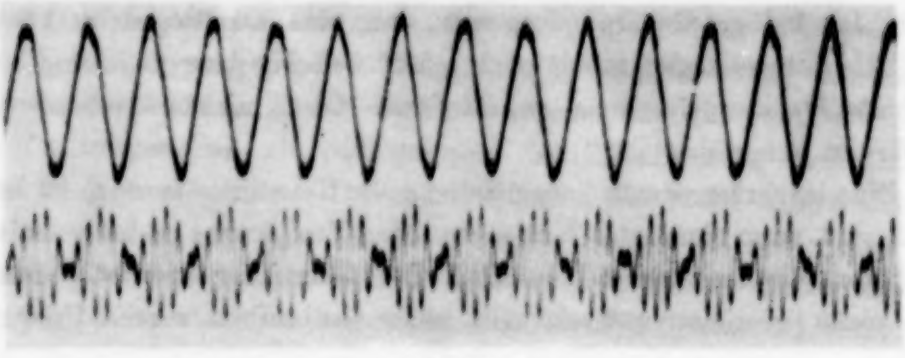


Fig. 18.

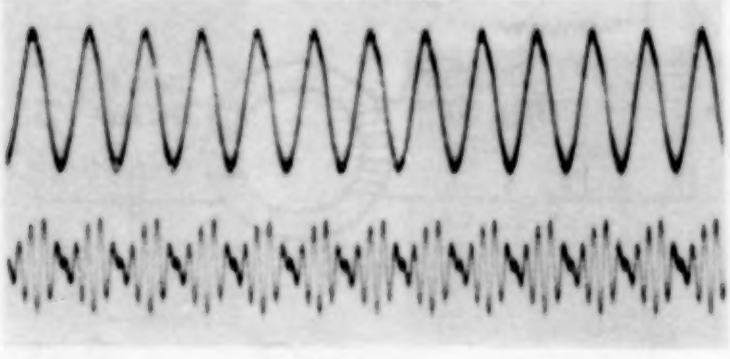


Fig. 19.

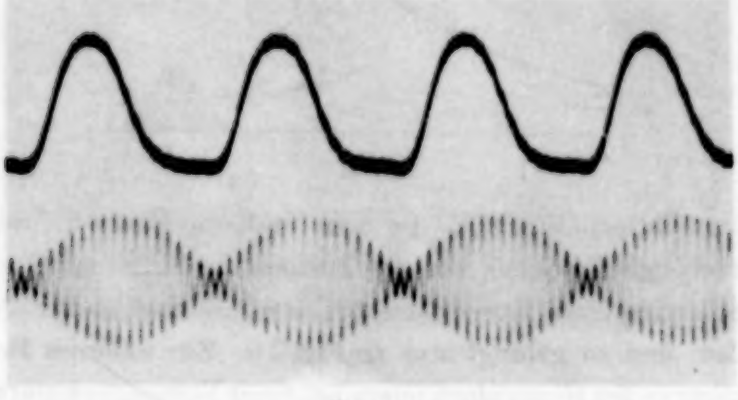


Fig. 20.

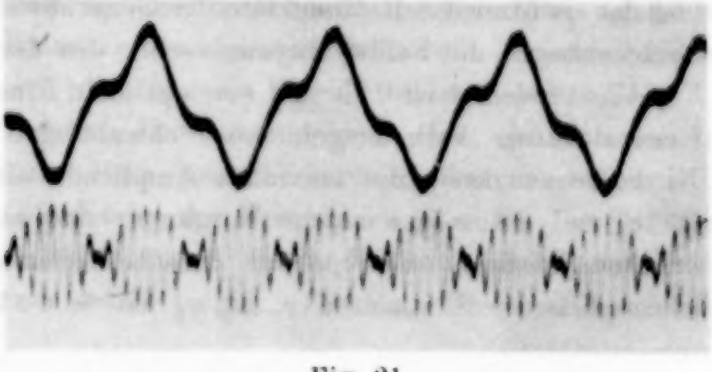


Fig. 21.

Je länger die Schwebungsperiode wird, um so mehr rückt der Selbsterregungsbereich in die untere rechte Kippstelle der Fig. 17, und je größer werden die Amplituden. Das Oszillogramm 20 zeigt eine solche Schwebung, deren Erregungsbereich nahe an dieser Kippstelle liegt. Der Niederfrequenzkreis wurde durch Vergrößerung der Kapazität tiefer gestimmt und erreichte im vorliegenden Fall eine Größe von 75 μF. Da die Generatorfrequenz $2\pi \cdot 4500$ betrug und die Niederfrequenz hiervon der 18. Teil ist und sich zu $2\pi \cdot 250$ berechnet, findet man für die Selbstinduktion 0,0053 H, sobald die Thomsonformel zugrunde gelegt wird. Der niederfrequente Strom weicht bereits erheblich von der Sinusform ab, auch ließen sich voll ausgebildete Schwebungen nicht mehr erzielen, indem die Amplitude der selbsterregten Schwingung etwas kleiner blieb.

In einfachster Weise gelangt man von dieser Schaltung aus zu dem Fall unselbständiger Eigenerregung

$$\nu_1 = \nu_3 + 2\nu_3. \tag{14}$$

Wenn die Vormagnetisierung stetig vermindert und sodann ausgeschaltet wird, tritt bei leicht auffindbaren Einstellungen des Generatorkreises zu der Frequenz $\nu_1 - \nu_3$ eine zweite selbsterregte Schwingung $\nu_1 - 2\nu_3$, welche mit abnehmender Vormagnetisierung wächst, während die ursprüngliche Frequenz verschwindet. Das Oszillogramm 21 stellt den so erhaltenen Vorgang dar. Auf eine volle Schwebungsperiode entfällt eine niederfrequente Periode. Die positive Halbperiode der niederfrequenten Schwingung gleicht der negativen Halbperiode, was durch das Fehlen der Vormagnetisierung bedingt ist. Bei Änderung der eisenfreien Selbstinduktion des Generatorkreises bricht der Vorgang nach beiden Richtungen hin ab und kann nur durch die Vormagnetisierung wieder eingeleitet werden. Die Amplitude der Generatorfrequenz für sich betrachtet fällt durch das Hinzutreten der selbsterregten Schwingung größer aus. Schon an dem zuvor besprochenen Fall ist dies zu beobachten, wird im vorliegenden Fall jedoch besonders deutlich. Der Vorgang konnte bis zu 25 Schwingungen in der vollen Schwebungsperiode erhalten werden, aber auch für kurze Schwebungen ist eine Grenze vorhanden, indem die selbsterregte Frequenz zu weit von der Generatorfrequenz abrückt. Die vorstehenden Erörterungen zeigen, daß mit einem Transformator, an dessen Wicklungen Schwingungskreise geschaltet werden, eine gegebene Frequenz in eine beliebige tiefere Frequenz umgeformt werden kann. Im Generatorkreis tritt indessen noch eine zweite Schwingung hinzu, deren Frequenz in der Nähe der gegebenen liegt.

Berlin, den 25. August 1924.

Relative Temperaturmessungen in stehenden Schallwellen.

Von **J. Friese** und **E. Waetzmann** in Breslau.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 11. August 1924.)

Die Verwendbarkeit einer aus Widerstandsthermometer und Röhrenverstärker bestehenden Anordnung zur relativen Messung der Temperaturamplitude in stehenden Schallwellen wird nachgewiesen.

§ 1. Fragestellung. Die vorliegende Mitteilung enthält den ersten Teil einer umfangreicheren Untersuchung, die das Ziel hat, schnelle Temperaturschwankungen kleiner Amplitude mit dem Widerstandsthermometer (W. Th.) zu messen, und speziell die Intensität stehender Schallwellen hoher Frequenz durch die Messung ihrer maximalen Temperaturamplitude (T. A.) zu bestimmen.

K. Neuscheler[1]) hat entsprechende Messungen bei 100 Schwingungen pro Sekunde in dem Druckbauch einer gedackten Pfeife ausgeführt, wobei übrigens Kontrollmessungen nach einer anderen Methode fehlen. K. Heindlhofer[2]) hat in dem Frequenzbereich von 5 bis 32 Schwingungen gemessen. Auf beide Arbeiten kommen wir in einer späteren Publikation zurück.

Von vornherein war beabsichtigt, zur Erreichung größter Empfindlichkeit mit Röhrenverstärkern zu arbeiten, obwohl bekannt ist, daß die Verwendung von Verstärkern zu wirklichen Meßzwecken große Schwierigkeiten bietet[3]). Es sollte also gleichzeitig geprüft werden, inwieweit sich die — namentlich kapazitiven — Störungen beseitigen lassen, die bei der Messung kleiner Wechselspannungen (Amplituden 10^{-4} bis 10^{-6} Volt) mit Röhrenverstärkern auftreten. Die Beseitigung dieser Fehler ist in befriedigender Weise gelungen. Hierüber wird gesondert berichtet.

Infolge seiner Trägheit nimmt das W. Th. bei schnellen Schwingungen nur einen Teil der T. A. der umgebenden Luft an. Für 1 μ-Drähte beträgt dieser Teil bei 1000 Schwingungen pro Sekunde knapp 85 Proz. und für 4 μ-Drähte sinkt der Prozentsatz bei gleicher Frequenz auf etwa

---

[1]) K. Neuscheler, Diss. Tübingen 1910; Ann. d. Phys. **34**, 131, 1911.

[2]) K. Heindlhofer, Ann. d. Phys. **37**, 247, 1912; **45**, 259, 1914.

[3]) Vgl. z. B. H. G. Möller und E. Schrader, Jahrb. d. drahtl. Telegr. **22** 56, 1923.

20 herab. Das Verhältnis der T. A. des W. Th. zur T. A. der Luft läßt sich unter gewissen vereinfachenden Annahmen berechnen. Wird also die T. A. des W. Th. gemessen, so ist damit auch die T. A. der Luft bestimmt. Gleichzeitig läßt sich die Berechtigung der theoretischen Ansätze in dem Wärmeleitungsproblem prüfen, wenn noch Kontrollmessungen nach einer anderen Methode ausgeführt werden. Zu diesem Zwecke wurden neben dem W. Th. ein Wiensches Membranmanometer angebracht und die Druckamplitude der Luft gemessen, womit auch ihre T. A. gegeben ist.

Da die Trägheit eines Flächen-W. Th., etwa einer Goldblattfolie, größer ist als die eines linearen W. Th. von gleicher Dicke, wurde bisher nur mit Pt-Wollastondrähten gearbeitet, obwohl sich hierbei Schwierigkeiten in der Bestimmung der wirksamen Dicke ergaben, die in erster Linie auf Ungleichmäßigkeit des Materials und Legierungsbildungen zurückzuführen sind.

Unsere bisherigen absoluten Messungen, die sich auf einen Frequenzbereich bis 1000 Schwingungen pro Sekunde erstrecken, zeigen noch

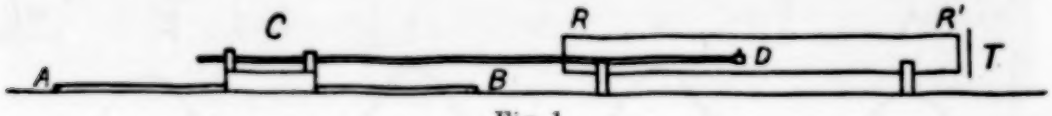


Fig. 1.

Fehler von durchschnittlich 25 Proz., deren Herkunft wir noch nicht sicher ermitteln konnten. Infolgedessen berichten wir zunächst über die mehr qualitativen Vorversuche, weil auch diese schon die Brauchbarkeit des W. Th. — im Verein mit Röhrenverstärkern — zur Ausmessung eines Schallfeldes hoher Frequenz beweisen.

§ 2. Versuchsanordnung. Die stehenden Luftwellen wurden in einem beiderseits offenen, abstimmbaren Glasrohr RR' (Fig. 1) von etwa 1 m Länge erzeugt. Als Tonquelle diente ein mit einem Röhrengenerator betriebenes Telephon T. Das W. Th. von etwa $4\,\mu$ Dicke und 18 mm Länge war an dem einen Ende eines dünnen Glasrohres befestigt, durch welches die Zuleitungsdrähte geführt waren. Das andere Ende des Glasrohres war an einem auf einer Leitschiene AB leicht verschiebbaren Schlitten C befestigt. Um bei Oszillographenaufnahmen die Stellung des W. Th. im Rohre ermitteln zu können, war längs AB ein Metalldraht gespannt, mit dem C Kontakt gab. An den Enden von AB liegt eine Spannungsdifferenz; von BC wird zu der einen Schleife des Oszillographen abgezweigt. Dieselbe gibt einen Ausschlag, der dem

Abstande BC proportional ist [1]). Das W. Th. liegt in dem einen Zweige einer Wheatstoneschen Brücke, deren Galvanometer durch die Primärwicklung des Anfangsübertragers eines Vierröhrenverstärkers älterer Konstruktion ersetzt ist. Die an die Brücke angelegte Spannung betrug etwa 0,2 Volt, so daß die Belastung des W. Th. äußerst gering war. An den Endübertrager des Verstärkers wurden nach Bedarf Telephon, Spiegelelektrodynamometer oder Oszillograph angeschlossen. Die Brücke ist zunächst auf Stromlosigkeit abgeglichen. Wird jetzt das W. Th. in die stehende Luftwelle gebracht, so sind die am Anfangsübertrager auftretenden Spannungsschwankungen den Temperaturschwankungen des W. Th. proportional. Solange der Verstärker linear arbeitet, sind also die Ausschläge des Oszillographen der T. A. des W. Th. und die Ausschläge des Dynamometers dem Quadrat der T. A. proportional. Es ist

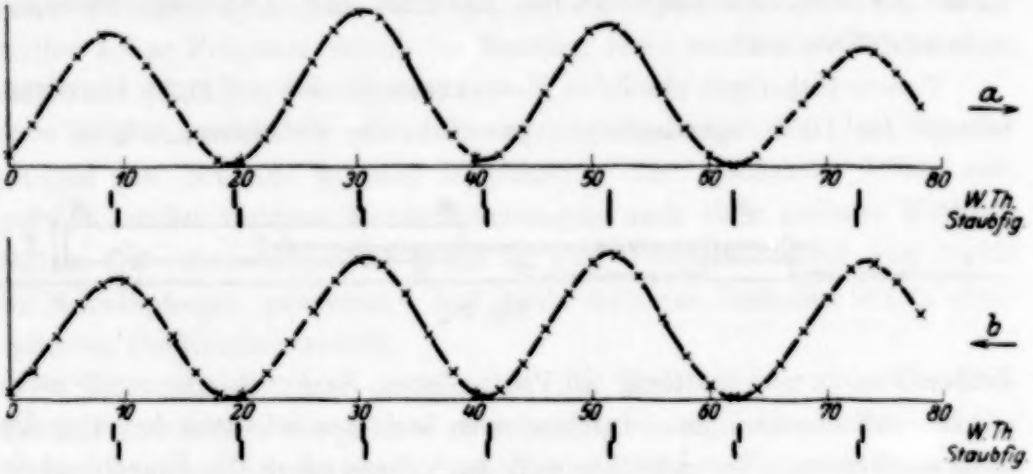


Fig. 2.

selbstverständlich, daß man sich in der üblichen Weise vor induktiven Störungen schützen muß. Auch können die Elektronenröhren auf mechanisch-akustischem Wege von den Tonwellen beeinflußt werden.

§ 3. Beobachtungsergebnisse. Beim Verschieben des W. Th. in dem erregten Schallrohr hört man im Endtelephon vorzüglich das An- und Abschwellen der Tonintensität. Besonders scharf lassen sich die Temperaturminima einstellen. Sind Obertöne vorhanden, so tritt z. B. die Oktave in den Temperaturknoten der Grundschwingung stark hervor. Man hat hiermit eine einfache Methode, die Lage der Druckbäuche gewisser Obertöne zu bestimmen. Die höchsten abgehörten Töne lagen bei 1200 Schwingungen pro Sekunde: jedoch sah man, daß es keine

[1]) Vgl. J. Zenneck, Wied. Ann. **69**, 338, 1899.

Schwierigkeiten macht, selbst mit dem 4 μ-Drahte wesentlich höher zu kommen.

In Fig. 2 ist ein Beispiel für die Messung der relativen T. A. längs einer Welle mit dem Elektrodynamometer gegeben. Als Abszissen sind die Abstände des W. Th. von dem Anfangspunkte R (Fig. 1) des Schallrohres, als Ordinaten die Ausschläge des Dynamometers aufgetragen. Die Tonhöhe betrug 800. Das W. Th. wurde in Schritten von je 2 cm Länge zunächst von R nach R' (Fig. 2 a) und dann zurück von R' nach R (Fig. 2 b) verschoben. Zur Kontrolle wurden gleichzeitig Kundtsche Staubfiguren beobachtet. Die absolute Lage der Knoten und Bäuche und die Wellenlänge wurden aus den Einzelmessungen nach der Methode der kleinsten

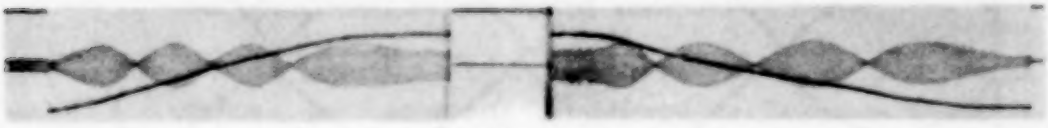


Fig. 3.

Fig. 4 a.

Fig. 4 b.

Quadrate ermittelt. Die in der Figur mit „W. Th." bezeichnete Strichreihe gibt die Lage der mit dem W. Th. ermittelten Temperaturbäuche und -knoten an, die mit „Staubfig." bezeichnete Strichreihe die Lage der Knoten und Bäuche der Kundtschen Figuren. Zu beachten ist, daß bei diesen Messungen auf Konstanz der Tonhöhe und namentlich der Tonstärke noch kein entscheidender Wert gelegt wurde.

In Fig. 3 und 4 sind zwei Beispiele für die Aufzeichnung der Temperaturschwankungen durch den Oszillographen gegeben, wenn das W. Th. kontinuierlich durch das Rohr verschoben wird. Die Tonhöhe betrug 800. Die linke Hälfte der Fig. 3 bezieht sich auf das Hineinschieben

des W. Th. in das Rohr, die rechte auf das Herausziehen. In Fig. 4 stellt a das Hineinschieben, b das Herausziehen des W. Th. dar. Um mehrere Wellen auf einen kleinen Raum zusammendrängen zu können, mußte das Registrierpapier mit so geringer Geschwindigkeit laufen, daß die Einzelschwingungen nicht zu erkennen sind. Die verschiedene Länge der einzelnen Wellen in den Fig. 3 und 4 rührt von der ungleichmäßigen Verschiebungsgeschwindigkeit des W. Th. her. Die gekrümmte Linie ist die in § 2 erwähnte Markierung für die Stellung des W. Th. im Schallrohr. Mit ihrer Hilfe läßt sich das Oszillogramm auswerten. In Fig. 5 ist ein Beispiel für eine solche Ausmessung gegeben. Die Ordi-

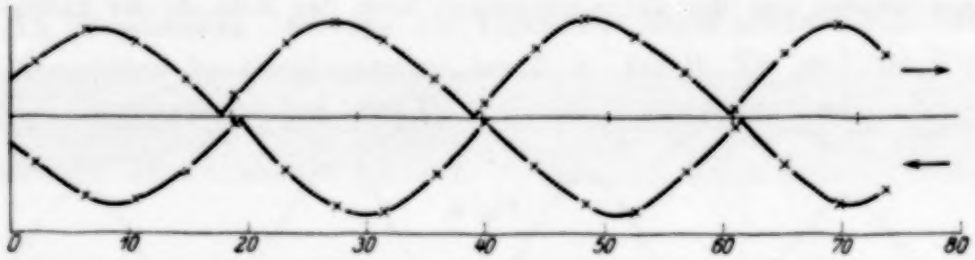


Fig. 5.

naten bedeuten wieder die T. A. Oberhalb der Nullinie sind die beim Hineinschieben erhaltenen Werte aufgetragen, unterhalb der Nullinie die beim Herausziehen erhaltenen. Die senkrechten Striche geben wieder die Lage der Knoten und Bäuche der Staubfiguren an.

Von der Siemens & Halske A.-G. sind wir in dankenswerter Weise durch leihweise Überlassung von Apparaten unterstützt worden. Für die Bewilligung der Mittel zur Anschaffung des Spiegelelektrodynamometers sind wir dem Elektrophysik-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu Dank verpflichtet.

Breslau, Phys. Institut, den 1. August 1924.

Über die Fluoreszenz des Benzoldampfes bei monochromatischer Erregung.

Von **Peter Pringsheim** und **A. L. Reimann** in Berlin.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1924.)

Die ultraviolette Bandenfluoreszenz des Benzoldampfes wird mit verschiedenen monochromatischen Lichtquellen: Hg-Bogen, Zn- und Mn-Funken bei Drucken zwischen 0,1 mm und 75 mm Hg erregt; bei höheren Dampfdrucken erhält man stets das vollständige Bandenspektrum, bei niedrigen Drucken dagegen treten einige wenige sonst relativ lichtschwache Banden ausschließlich hervor.

In der älteren Literatur findet man durchweg die Angabe[1]), daß, während Anthracen im festen und dampfförmigen Zustande sowie in Lösung bei geeigneter Erregung Fluoreszenzspektren zu emittieren vermag, die sich, abgesehen von relativ unbeträchtlicher Verschiebung, in der Lage der Banden nur wenig unterscheiden, am Benzol vermutlich überhaupt nur in verdünnten Lösungen Photolumineszenz hervorgerufen werden kann. Zur Erklärung dieses gegensätzlichen Verhaltens mußten irgendwelche Spezialhypothesen herangezogen werden. Nun ist es aber neuerdings Mc Vickers und Marsh[2]) gelungen, nicht nur bei elektrischer Erregung, sondern auch bei Bestrahlung mit dem Licht eines Eisenfunkens oder Eisenbogens kräftige ultraviolette Fluoreszenz am Benzoldampf wahrzunehmen. Ihre Beobachtungsmethode unterschied sich von den früheren Untersuchungen nur dadurch, daß sie bei niedrigen, im übrigen nicht genau definierten Drucken arbeiteten, indem sie durch dauerndes Absaugen des sich entwickelnden Dampfes vermittelst einer Wasserstrahlpumpe das in einem Quarzkolben enthaltene flüssige Benzol zum Einfrieren brachten. Die bei beiden Erregungsarten photographierten Spektra sind im wesentlichen identisch, sie bestehen aus einer großen Zahl feiner Banden im Gebiet von 2540 bis 3000 Å, die sich deutlich in acht Gruppen (A bis H) zusammenfassen lassen; die ersten und letzten dieser Gruppen (A, B und H) besitzen die kleinste Intensität und fehlen in dem überhaupt sehr viel lichtschwächeren, durch den Eisenfunken hervorgerufenen Spektrum. Die kurzwelligsten Banden scheinen mit den

[1]) Vgl. z. B. P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz. 2. Aufl., S. 195. Berlin, J. Springer, 1923.

[2]) Journ. Chem. Soc. **123**, 642, 817 u. 820, 1923.

langwelligsten Banden des Absorptionsspektrums zu koinzidieren, also, wie das etwa bei den Uranylsalzen vorkommt, „umkehrbar" zu sein.

Das Absorptionsspektrum des Benzoldampfes ist schon wiederholt aufgenommen worden, zuerst wohl mit einiger Genauigkeit von Hartley[1]), der zwischen 2250 und 2700 Å das Vorhandensein von etwa 40 ziemlich schmalen Banden konstatierte; ein erster Versuch, in diesem Spektrum serienmäßige Beziehungen auf quantentheoretischer Grundlage festzustellen, stammt von Baly[2]), dürfte aber bei dem heutigen Stande der Bandentheorie kaum mehr als allenfalls historisches Interesse verdienen. Dagegen hat V. Henry[3]), dem es gelungen ist, dieses Absorptionsbandenspektrum sehr viel weiter aufzulösen, so daß manche der Hartleyschen Banden in 50 und mehr Einzelbanden oder Linien zerfallen, seine Meßresultate durch Gleichungen dargestellt, die vielleicht allerdings nur äußerlich schematisch mit den von Heurlinger, Lenz und Kratzer aus der allgemeinen Bandentheorie hergeleiteten übereinstimmen. Danach muß der jeder Bandengruppe entsprechende Term sich von dem der benachbarten Gruppe in erster Näherung um ein Kernschwingungsquant b unterscheiden, so daß, wenn a_i die dem reinen Elektronensprung zukommende Frequenz für die Kernschwingungszahl 0 angibt, die Schwingungszahl für die $n$te Bandengruppe durch $\frac{1}{\lambda} = a_i + n \cdot b$ gegeben ist. Die weitere Auflösung der Bandengruppen in Einzelbanden und Linien erfolgt dann unter Berücksichtigung der möglichen Rotationszustände und ihrer eventuellen Änderung; die nicht rein harmonische Bindung der Kerne wird durch Einführung eines in n quadratischen Gliedes gleichfalls mit in die Rechnung einbezogen, doch kann von diesen Einzelheiten hier abgesehen werden. Dagegen sei noch erwähnt, daß Henry, um alle beobachteten Banden berechnen zu können, vier verschiedene ziemlich dicht zusammenliegende Grundfrequenzen a_i einführen muß, von denen jedesmal eine komplette Serienfolge durch alle Bandengruppen hindurchläuft. Eine Erklärung hierfür wird nicht gegeben, doch sind natürlich bei einem so komplexen Gebilde wie dem Benzolmolekül von vornherein nicht die einfachen Verhältnisse zu erwarten wie beim N_2 oder auch noch beim J_2, in denen zwischen den zwei allein vorhandenen Atomkernen immer nur eine mögliche Schwingungsart für jeden Zustand charakteristisch sein kann; weiß man doch überhaupt nicht, welche

[1]) Phil. Trans. **208**, 475, 1908.
[2]) Phil. Mag. **27**, 632, 1914; **29**, 223, 1915; **30**, 510, 1915.
[3]) Journ. d. phys. et le Radium (6) **3**, 181, 1922.

Systeme im Benzolringe man als schwingende „Kerne“ anzusehen hat und wie vielerlei Kombinationen dabei auftreten mögen.

Auf alle Fälle aber, wenn überhaupt die Henrysche Darstellung der Benzolbanden einen mehr als rein formalen Charakter besitzt, muß jeder einzelnen Absorptionsfrequenz ein durch bestimmte Atomschwingungszahlen und molekulare Rotationsgeschwindigkeit wohl definierter Anfangs- und Endzustand zugehören, und da das neuaufgefundene Fluoreszenzspektrum sich als eine Umkehr bzw. Fortsetzung des Absorptionsspektrums erweist, muß in Anbetracht der allgemein geltenden Auswahlregeln bei der Rückkehr aus einem angeregten in den unerregten Zustand nicht das ganze Bandenspektrum, sondern nur eine Folge von Einzellinien ausgesandt werden, es muß gerade wie am Joddampf bei monochromatischer Erregung ein „Resonanzspektrum“ zur Beobachtung gelangen. Wir haben darum an Stelle des wegen seiner übergroßen Linienzahl wenig geeigneten Eisenfunkens die Benzolfluoreszenz durch andere ultraviolette Lichtquellen hervorgerufen. Das Benzol befand sich in dem rechtwinklig nach unten gebogenen Ansatzrohr eines hochevakuierten zylindrischen Quarzgefäßes, das an den Enden mit ebenen Verschlußplatten versehen war. Der Benzoldampfdruck wurde je nachdem durch das Eintauchen des Ansatzrohres in schmelzendes Eis, Kältemischung oder durch Kohlensäureschnee gekühlten Äther reguliert. Bei seitlicher Erregung der Fluoreszenz befand sich die eine Verschlußplatte direkt vor dem Spalt des Quarzspektrographen; bestrahlt wurde zunächst mit dem spektral unzerlegten Licht einer Quarz-Hg-Lampe, die ihrerseits unmittelbar neben dem Benzoldampfrohr stand; so wurde bei einem Benzoldampfdruck von 25 mm (Sättigungsdruck bei 0^0 C) eine derartige Lichtstärke erzielt, daß bei einstündiger Exposition bedeutend vollständigere Spektrogramme erhalten wurden als in den Versuchen von Mc Vickers und Marsh in achtstündigen Aufnahmen. Wennschon auf diese Weise auf rein monochromatische Erregung verzichtet wurde, so war doch zu erwarten, daß die in dem fraglichen Spektralgebiet alle anderen an Energie weit übertreffenden Hg-Linien 2537 und 2654 Å fast ausschließlich zur Wirkung kommen und man also eine von der Erregung mit dem Eisenfunken wesentlich verschiedene Fluoreszenzverteilung erhalten würde. Tatsächlich aber stimmt die von uns unter einem Komparator ausgemessene Aufnahme fast in allen Einzelheiten mit den von Mc Vickers veröffentlichten Angaben, in denen Intensitätsschätzungen leider fehlen, überein und ebenso auch noch mit den langwelligsten Absorptionsbandengruppen Henrys. In Fig. 1 gibt in schematischer Darstellung *a* das Emissions-

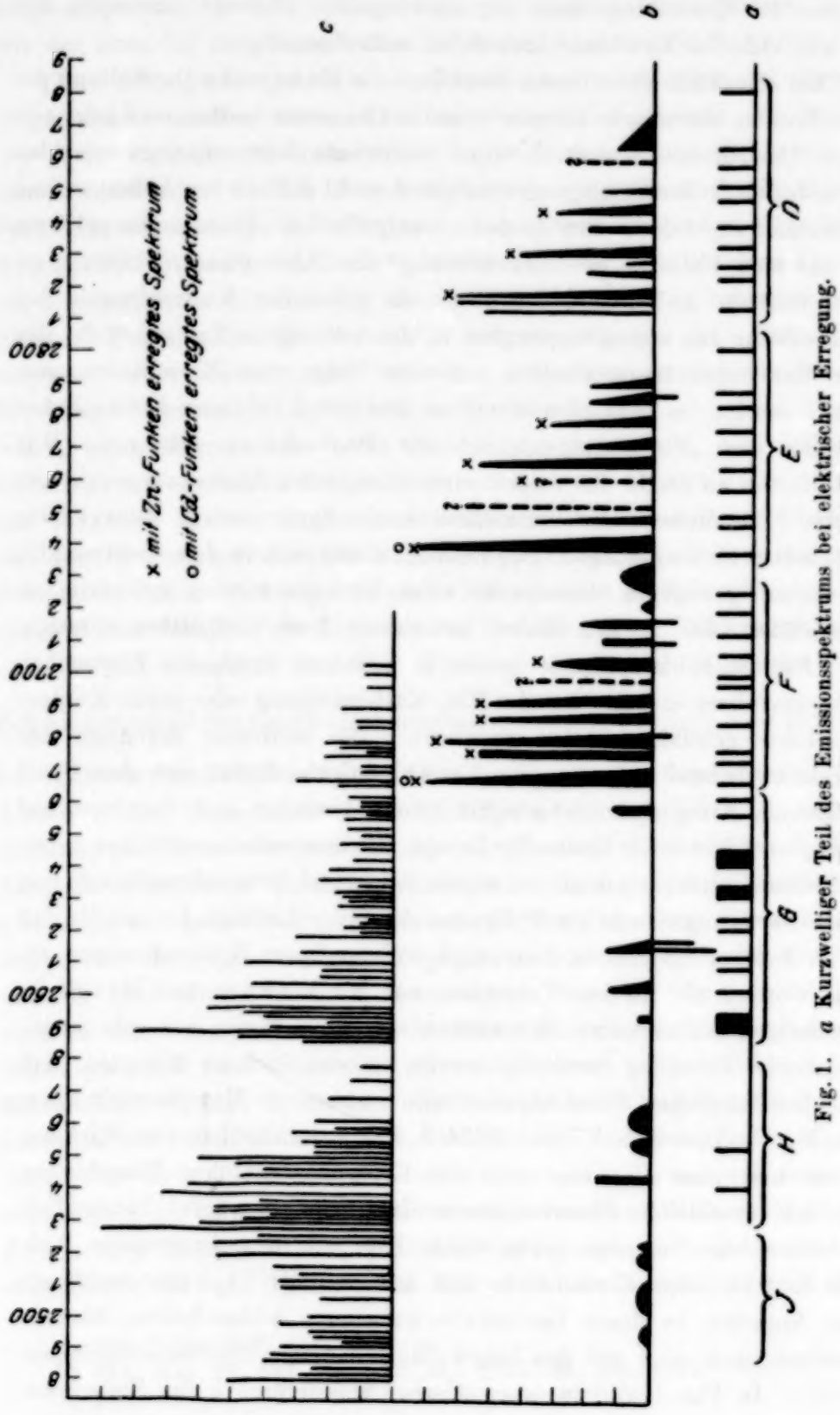


Fig. 1. *a* Kurzwelliger Teil des Emissionsspektrums bei elektrischer Erregung.
b Kurzwelliger Teil des Fluoreszenzspektrums bei Hg-Erregung.
c Langwelliger Teil des Absorptionsspektrums.

spektrum nach Mc Vickers und Marsh [1]), *b* die bei Erregung mit dem Hg-Bogen im Benzoldampf von 25 mm erhaltene Fluoreszenz [2]) und *c* die langwelligsten Absorptionsgruppen nach Henry wieder. Unser Spektrogramm unterscheidet sich von dem Mc Vickersschen dadurch, daß es an beiden Enden etwas weiter reicht, so daß insbesondere bei den kürzeren Wellen noch eine vierte umkehrbare Bande (*J*) herauskommt [3]). In diesem Gebiete, wo die Selbstabsorption im Dampf schon sehr beträchtlich wird, muß die Intensitätsverteilung in den Emissionsbanden stark vom normalen Verlauf abweichen, wie das z. B. auch für die umkehrbaren Banden der Uranylsalze bekannt ist; überdies werden die Erscheinungen sehr lichtschwach und sind darum, wie das auch in der Zeichnung angedeutet, nicht mehr bis in alle Einzelheiten auf der Platte zu erkennen.

Um sicher zu gehen, daß nicht etwa doch die Vielheit der im Hg-Bogen enthaltenen Linien an diesem Ergebnis schuld war, wurden die Versuche wiederholt, indem die Hg-Lampe durch eine mit einem Induktorium betriebene Zn- oder Cd-Funkenstrecke ersetzt wurde. Zum Schutz gegen die Möglichkeit elektrodenloser Entladung im Dampfraum wurde das Quarzrohr mit einem geerdeten feinmaschigen Kupferdrahtnetz umwickelt. Bei der sehr viel geringeren Intensität dieser Erregungsart gelang es uns trotz vielstündiger Exposition nicht, das Bandenspektrum mit gleicher Vollständigkeit wie vorher zu erhalten, doch fielen alle auftretenden Banden gerade mit den hellsten Banden der vollständigen Folge zusammen, ohne daß irgend eine Frequenzenbeziehung zu den Hauptlinien der betreffenden Funken [2502 und 2558 Å für Zn und 2313, 2321 und vielleicht noch 2573 Å [4]) für Cd] sich angeben ließe; und von den lichtstärksten Banden des durch den Hg-Bogen erregten Spektrums fehlt — abgesehen von einigen, die durch Koinzidenz mit Funkenlinien überdeckt werden — ihrerseits keine in den durch die Funken hervorgerufenen Fluoreszenzspektren, während endlich diese beiden

---

[1]) Wir haben das durch Teslaentladungen hervorgerufene Spektrum von Mc Vickers und Marsh zum Vergleich gewählt, weil nach Angabe der Autoren die durch Fe-Funken erregten Fluoreszenzspektren, zwar in allem wesentlichen mit jenem übereinstimmend, sehr viel lichtschwächer und daher auch weniger vollständig waren.

[2]) Die auf unseren Aufnahmen vermutlich durch von diffus reflektiertem Hg-Licht verdeckten Linien sind in den Figuren punktiert angedeutet.

[3]) Der Raumersparnis halber sind die Spektra bei den Banden *D* abgebrochen; es folgen noch drei weitere Banden nach Rot zu.

[4]) Diese letzte Linie kommt aus denselben Gründen, wie sie weiter unten für die Hg-Linie 2654 angegeben werden, für die Erregung vielleicht nicht mehr in Betracht.

selbst sich untereinander wieder nur durch die absolute Helligkeit des ganzen Spektrums unterscheiden. Die mit dem Zn-Funken beobachteten Banden sind in Fig. 1 durch ⁎, die mit dem Cd-Funken mit ○ gekennzeichnet.

Der Vollständigkeit halber wurden auch noch mit spektral zerlegtem Hg-Bogenlicht einige Aufnahmen gemacht, indem die Strahlung der Lampe durch einen Zweiprismenmonochromator hindurchgeschickt wurde, so daß die beiden Linien 2537 und 2654 einzeln zur Fluoreszenzerregung dienten. Auch dies brachte natürlich wieder einen wesentlichen Verlust an Helligkeit mit sich, aber wieder erhielten wir für die Linie 2537 die vollständige Bandenemission, in der nur einige der lichtschwächsten Banden fehlten. Leider befindet sich unter diesen gerade die kurzwellige Gruppe *J* der Fig. 1, so daß nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ob diese als „antistokessche" Banden durch die Linie 2537 zu erregen sind, oder ob ihr Auftreten an das Vorhandensein kurzwelligerer Strahlung im primären Hg-Licht gebunden ist. Dagegen konnte bei Einstrahlung der Linie 2654, deren Energie im Spektrum einer vollbelasteten Hochdruck-Hg-Bogenlampe der von 2537 nicht nachsteht, selbst bei über einen vollen Tag hin ausgedehnten Expositionen nicht die leiseste Andeutung eines Fluoreszenzspektrums auf dem Photogramm entdeckt werden. Nun fällt zwar diese Hg-Linie auch noch in das Absorptionsgebiet des Benzoldampfes, betrachtet man aber die von Henry publizierten Spektrogramme genauer[1]), so sieht man, daß die langwelligsten Absorptionsbandengruppen *F* und *G* nur sehr geringe Intensität besitzen und keine der ausgemessenen Einzelbanden genau mit der Wellenlänge 2654 übereinstimmt. Eine solche vollständige Koinzidenz mit einer der publizierten kräftigsten Absorptionslinien ist zwar für die Linie 2537 auch nicht vorhanden, doch lassen dieselben Photogramme erkennen, daß zumal bei etwas höherem Dampfdruck die hier in Betracht kommende Bandengruppe *H* bereits einen vollkommen kontinuierlichen Grund bildet. Es genügt also, zur Erklärung für die ungleiche spezifische Wirksamkeit der beiden Hg-Linien ihre verschiedene Absorbierbarkeit in Benzoldampf heranzuziehen[2]). Damit ist gezeigt, daß auch bei Erregung mit der Gesamtstrahlung der Hg-Lampe im wesentlichen die Fluoreszenz durch die Linie 2537 verursacht wird, so daß im

[1]) l. c.

[2]) Wir haben uns noch durch besondere Aufnahmen davon überzeugt, daß eine Benzoldampfschicht, welche, in den Weg der Hg-Strahlung gebracht, die Linie 2537 vollständig auslöscht, die Linie 2654 nur wenig schwächt. Wir weisen hierauf besonders hin, weil Henry zur Erklärung einer analogen Beobachtung an flüssigen Benzollösungen recht gewagte theoretische Hypothesen aufstellt.

weiteren mit der sehr viel lichtstärkeren Anordnung ohne Monochromator gearbeitet werden konnte.

Nach den bisher mitgeteilten Ergebnissen erscheint es nämlich noch nicht als ausgeschlossen, daß bei monochromatischer Einstrahlung zunächst doch eine einfache Resonanzserie erregt wird, und daß diese erst durch Zusammenstöße zweiter Art nachträglich in das vollständige Bandenspektrum überführt wird. Denn wie schon erwähnt, beträgt bei 0° der Sättigungsdruck des Benzoldampfes noch 25 mm Hg, d. h. der Fall, daß ein erregtes Atom während seiner Verweilzeit einen Zusammenstoß erleidet, ist relativ sehr wahrscheinlich, und damit wäre auch die Möglichkeit für eine derartige Überführung gegeben, gerade wie sie Franck und Wood[1]) am Joddampf bei einem Heliumzusatz von 10 mm Druck als vollständig zustande gekommen, aber schon bei 2 mm Druck als klar erkennbar beobachteten. Denn daß die Zusammenstöße der Benzolmoleküle untereinander die Fluoreszenzemission nicht vollkommen vernichten, wie das in der Regel bei Zusammenstößen von Jodmolekülen mit Jodmolekülen geschieht, ist schon durch das Vorhandensein einer intensiven Fluoreszenz bei dem relativ hohen Druck von 25 mm erwiesen. Da die aus den freien Weglängen und dem Molekulargewicht berechneten mittleren Stoßzeiten im Benzoldampf ungefähr dreimal so kurz sind als im Helium von gleichem Druck, mußte, um die Zahl der schädlichen Kollisionen möglichst herabzusetzen, der Dampfdruck im Beobachtungsrohr kleiner als 1 mm gewählt werden. Dabei nimmt natürlich auch die Lichtstärke der Lumineszenz sehr stark ab; trotzdem ist deutlich zu erkennen, wie bei Abkühlung des Ansatzrohres auf $-50°$ und $-60°$ (etwa 0,3 bzw. 0,1 mm Hg) das Spektrum ein ganz verändertes Aussehen gewinnt.

Fig. 2 c zeigt eine Aufnahme der Benzolfluoreszenz bei einem Druck von 0,9 mm Hg; allerdings sind auf der Reproduktion die Einzelheiten kaum noch zu verfolgen, doch dürfte auch hier noch im Gegensatz zu dem vollständigen Bandenspektrum von Fig. 2 b das Hervortreten der dort fast ganz fehlenden Bande bei 2616 Å (auf der Figur durch einen Pfeil markiert) wahrzunehmen sein. Außer dieser Bande — es scheint sich nicht um eine einfache Linie zu handeln — treten, wennschon mit kleinerer Intensität, noch einige wenige Banden im langwelligeren Teil des Spektrums auf, auch diese wieder durchweg solche, die im vollständigen Bandenspektrum zu den schwächeren gehören, während gerade die kräftigsten Banden, die bei höheren Dampfdrucken vorherrschen, fast ganz

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 78, 1911.

fehlen. Die bei geringem Dampfdruck beobachteten Banden sind in Fig. 1 b mit ihren relativen Intensitäten nach abwärts eingezeichnet, sie scheinen ungefähr an homologen Stellen der aufeinanderfolgenden Bandengruppen zu liegen, ohne daß es aber bereits gelänge, eine den Resonanzspektren des Joddampfes analoge Serienzusammengehörigkeit untereinander oder mit der erregenden Linie sicherzustellen. Doch ist das vielleicht aus den früher angedeuteten Gründen auch nicht ohne weiteres zu erwarten.

Photographiert man das Fluoreszenzspektrum unter sonst identischen Bedingungen bei sukzessive wachsenden Drucken, so geht es allmählich in das vollständige Bandenspektrum über, und zwar derart, daß zunächst

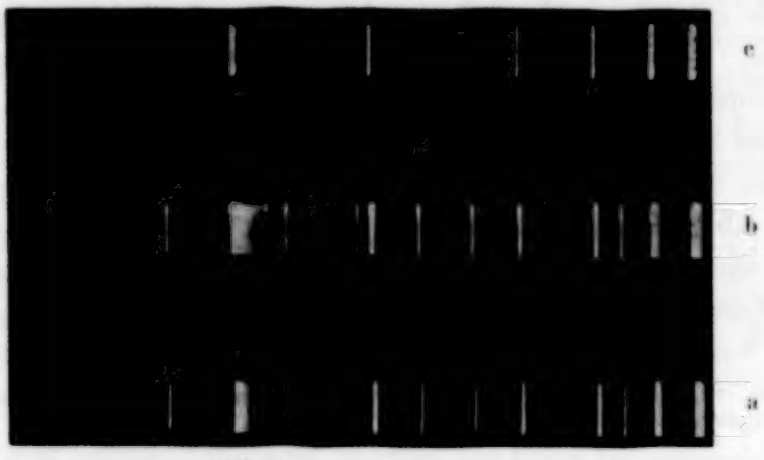


Fig. 2.

a Spektrum des Hg-Bogens.
b Oberflächenfluoreszenzbanden des Benzoldampfes von 75 mm Hg.
c Fluoreszenz des Benzoldampfes von 0,9 mm Hg.

nur einzelne vor allem im kurzwelligeren Gebiet gelegene Teilbanden stärker werden, die sich schließlich zu den Bandengruppen der Fig. 2 b ergänzen: solche Übergangstypen wurden bei 2 mm und 6 mm Druck erhalten [1]). In der letzteren Aufnahme ist der Unterschied gegenüber denen bei 25 mm nicht mehr beträchtlich, doch zeigen sich bei genauerer Betrachtung immer noch Differenzen in der Struktur der Banden. Läßt man dagegen auch bei den niedrigsten Dampfdrucken Luft von einigen Millimeter Hg in das Beobachtungsgefäß eintreten, so erhält man alsbald wieder das normale Bandenspektrum, allerdings wegen der geringen Ab-

[1]) Tatsächlich sind auf der Originalplatte der zur Reproduktion gewählten Aufnahme bei 0,9 mm schon Andeutungen hiervon zu erkennen.

sorption der erregenden Strahlung mit nur sehr kleiner Intensität: aber nun sind es wieder die vorher fehlenden lichtstärksten Banden des vollständigen Spektrums, die hervortreten, so daß man Bilder von demselben Aussehen gewinnt wie am Dampf von hohem Druck bei schwacher Primärstrahlenstärke, etwa bei Erregung mit dem Zn-Funken. Soweit also die bisherigen Versuche ein Urteil gestatten, scheint es, daß im Benzoldampf durch Einstrahlung monochromatischen Lichtes direkt ein relativ einfaches Fluoreszenzspektrum hervorgerufen wird, das erst durch Zusammenstöße der erregten Moleküle entweder mit anderen Benzolmolekülen, oder mit fremden Gasmolekülen in das sehr komplizierte vollständige Bandenspektrum, wie man es etwa bei elektrischer Erregung erhält, übergeht.

Da bei so hohen Drucken wie 25 mm die Fluoreszenzfähigkeit des Benzoldampfes noch nicht verschwindet, schien es unwahrscheinlich, daß eine weitere Steigerung der Dichte sie plötzlich ganz vernichten sollte, und das legte die Vermutung nahe, daß eine andere Ursache frühere Beobachter das Phänomen hatte übersehen lassen. Wie nämlich Henry gezeigt hat, ist die Absorption in den Einzelbanden des Absorptionsspektrums eine sehr intensive, und somit kann die erregende Strahlung eine größere Schicht des Dampfes von hohem Druck nicht durchsetzen; d. h. die ursprüngliche Volumenfluoreszenz muß sich mehr und mehr in eine Oberflächenfluoreszenz zusammenziehen, die bei der üblichen Beobachtungsweise in einer Richtung senkrecht zum Primärstrahl und in größerer Entfernung von dessen Eintrittsstelle nicht mehr in den Spalt der Spektralapparate gelangt. Diese Schwierigkeit fällt sofort weg, wenn man die Fluoreszenz „von vorne" beobachtet, indem man sie durch dasselbe Fenster, durch welches das erregende Licht einfällt, austreten läßt; es brauchte zu diesem Zweck nur das Quarzgefäß um einige Zentimeter vom Spektrometerspalt zurückgeschoben und die Hg-Lampe unmittelbar neben das Ende des Kollimatorrohres gestellt zu werden. In der Tat erhielt man so auch bei Zimmertemperatur, d. h. bei etwa 75 mm Druck, schon nach einstündiger Exposition das vollständige Bandenspektrum des Benzoldampfes. Eine derartige Aufnahme ist in Fig. 2 b wiedergegeben, Fig. 2 a zeigt zum Vergleich das Spektrum der Hg-Lampe, deren Linien natürlich infolge der Reflexion am Quarzfenster auch in Fig. 2 b erscheinen. Ein charakteristischer Unterschied zwischen diesem Oberflächenfluoreszenzspektrum und der Volumenfluoreszenz bei mittleren Drucken (25 mm bis 10 mm) ist nicht zu erkennen. Versuche darüber, ob bei noch weiterer Dichtesteigerung die Feinstruktur in den Bandengruppen ganz verloren

geht, sind im Gange. Es ist das darum nicht unwahrscheinlich, weil im flüssigen Benzol eine Folge von Fluoreszenzbanden beobachtet wird, die — bis auf die Abwesenheit einer Struktur und geringe spektrale Verschiebung nach größeren Wellenlängen zu — den Bandengruppen im Dampf durchaus zu entsprechen scheinen.

Die Fluoreszenzfähigkeit reinen flüssigen Benzols galt bislang für zum mindesten zweifelhaft, während an seinen verdünnten Lösungen in Alkohol, Penthan usw. Fluoreszenzbanden der eben beschriebenen Art häufig beobachtet worden sind; auch an ungelöstem Benzol gelingt es unschwer, diese Banden als Oberflächenresonanz zu erhalten. Daß es sich dabei nicht um die Wirkung einer fremden Verunreinigung im Benzol handelt, dafür spricht die Analogie der hier auftretenden Banden zu denen des dampfförmigen und auch des im Alkohol gelösten Benzols, die zum Vergleich in demselben Gefäß und unter denselben Versuchsbedingungen aufgenommen wurden. Allerdings ist das Spektrum wesentlich lichtschwächer. Nähere Angaben hierüber, ebenso wie die genaueren Ausmessungen der Benzoldampfspektren, sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Zusammenfassung.

1. Bei dem der Temperatur 0° entsprechenden Sättigungsdruck von etwa 25 mm läßt sich bei Erregung mit jeder überhaupt wirksamen Wellenlänge im Benzoldampf stets das linienreiche kannellierte Bandenfluoreszenzspektrum, das früher bei Teslaentladungen oder Erregung mit dem Eisenbogen beobachtet worden ist, hervorrufen.

2. Bei Drucken zwischen 0,1 und 0,6 mm erscheinen statt dessen einige wenige im vollständigen Spektrum sonst relativ lichtschwache Banden, die aber untereinander und mit der erregenden Linie in keiner klar erkennbaren Serienbeziehung stehen. Bei zunehmendem Druck treten zwischen ihnen immer deutlicher die Gruppen des vollständigen Bandenspektrums hervor. Den gleichen Erfolg hat auch die Zumischung fremder Gase von höherem Druck.

3. Auch bei dem relativ hohen, der Temperatur von 25° entsprechenden Sättigungsdruck von etwa 75 mm ist die Bandenfluoreszenz des Benzoldampfes noch mit großer Lichtstärke zu beobachten, nur zieht sich wegen der großen Absorbierbarkeit der erregenden Strahlung das Phänomen auf eine dünnere Schicht zusammen.

4. In gleicher Weise ist auch noch an reinem flüssigen Benzol eine Oberflächenfluoreszenz festzustellen.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, August 1924.

Über die elektrische Leitfähigkeit des Steinsalzkristalles[1]).

Von **D. v. Seelen** in Braunschweig.

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 27. August 1924.)

Leitfähigkeitsmessungen am Steinsalzkristall zwischen 15 und 500° C. Nachweis rein elektrolytischer Leitung. Die Ursache der Ladungs- und Entladungsvorgänge am Kristall.

Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit des Steinsalzkristalles sind bisher veröffentlicht worden von F. Braun[2]), W. C. Röntgen[3]), J. Curie[4]) und F. v. Rautenfeld[5]). Die beiden ersten Arbeiten beschränken sich auf Zimmertemperatur, Curie gibt auch ungefähre Leitfähigkeitswerte für 100 und 150°, v. Rautenfeld mißt von 630° bis nahe zum Schmelzpunkt die Leitfähigkeit $\varkappa$ dargestellt durch $\log \varkappa = -11{,}3664^{6}) + 0{,}0103\,\vartheta$ (ϑ in Celsiusgraden).

Für gepreßte NaCl-Zylinder finden Benrath und Wainoff[7]) im Temperaturbereich von 570 bis 800° die Leitfähigkeit darstellbar durch: $\log \varkappa = 11{,}28 + 0{,}0102\,\vartheta$. Im Schmelzfluß mißt Arndt[8]) $\varkappa = 3{,}34 + 0{,}0032\,(\vartheta - 800)$.

Die vorliegende Arbeit setzt sich die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des natürlichen Steinsalzkristalles über ein größeres Temperaturintervall zum Ziel. Es wurde besonderer Wert auf die Auswahl einwandfreien Kristallmaterials gelegt. Die benutzten Kristallplatten waren optisch leer, aber nicht spannungsfrei, wie die Untersuchung in polarisiertem Licht und Andeutungen schiefriger Struktur an den Spaltflächen zeigte. Die Suche nach Platten, die von vornherein auch in diesem Punkte der Forderung physikalischer Homogenität genügten, waren ohne Erfolg, doch zeigte sich, daß durch Erwärmung auf etwa 400° die Spannungen verschwinden. Daß überhaupt der Steinsalzkristall — wenn man endliche Schichten in Betracht zieht — nur eine sehr grobe Annäherung an ein Ionengitter darstellt, vielmehr „im Innern

---

[1]) Gekürzte Göttinger Dissertation.
[2]) F. Braun, Wied. Ann. **31**, 855, 1887.
[3]) W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. **64**, 1, 1921.
[4]) J. Curie, Ann. chim. phys. **17**, 385; **18**, 233, 1889.
[5]) F. v. Rautenfeld, Ann. d. Phys. **72**, 617, 1923.
[6]) Nach brieflicher Mitteilung berichtigt.
[7]) Benrath u. Wainoff, ZS. f. phys. Chem. **77**, 257, 1911.
[8]) Arndt, ZS. f. Elektrochem. **12**, 337, 1906; **13**, 59, 1907.

eine Unzahl von freien Ecken und Kanten vorhanden sein muß", läßt sich aus der ultramikroskopischen Untersuchung künstlich gefärbter Kristalle durch Siedentopf[1]) und der Möglichkeit einer additiven Färbung überhaupt schließen. Wieweit das benutzte Material chemisch rein war, ist nicht festgestellt worden. Versuche, chemisch und physikalisch einwandfreie Kristalle größerer Abmessungen zu züchten, waren ohne Erfolg. Daß es möglich ist, aus der Schmelze bei langsamer Abkühlung einen einheitlichen homogenen Kristall zu gewinnen, wurde mir erst nach Abschluß der Arbeit bekannt.

I. Leitfähigkeitsmessungen von 200 bis 500°.

A. Methode und Anordnung. Es wurde galvanometrisch der von einer Gleichspannung durch den Kristall getriebene Strom gemessen und daraus die L. (Leitfähigkeit) errechnet. Da sich Polarisation erst an der unteren Grenze des Temperaturbereichs störend bemerkbar machte, wurde auf Messung mit Wechselstrom oder kommutiertem Gleichstrom verzichtet. Der Strom wurde nur so lange geschlossen, als eben zur Messung erforderlich war, dann kommutiert und wieder gemessen.

Der Kristall befand sich in einem horizontalen elektrischen Ofen. Seine Temperatur wurde mit zwei beiderseits dicht herangebrachten Silber-Konstantan-Thermoelementen auf etwa $\pm 0{,}03^0$ genau gemessen.

An den Elektrodenflächen wurde der Kristall matt geschliffen und mit einem Graphitüberzug versehen oder Platinelektroden eingebrannt. Bei den Temperaturen des Versuchsabschnittes waren beide Elektrodenarten gleichwertig, von etwa 150° abwärts zeigten sich bei der Graphitierung Übergangswiderstände.

B. Messungen. Die Meßergebnisse an drei Kristallen gibt Tabelle 1 und Fig. 1. In dieser sind die Abweichungen des $\log \varkappa$ von der Geraden: $\log \varkappa = -14{,}45 + 0{,}0160\,\vartheta$, aufgetragen.

Dazu ist zu bemerken:

1. Die Genauigkeit der Messungen ist durch die Genauigkeit der Temperaturmessung bestimmt. Ein Temperaturfehler von $^1/_2$ Grad gibt im vorliegenden Bereich einen Fehler der spezifischen L. von 2 Proz. Die Genauigkeit der Widerstandsmessung wird mit etwa 1 bis 2 Proz. angesetzt werden können, so daß mit einer Streuung der Meßergebnisse von 3 bis 4 Proz. gerechnet werden muß.

---

[1]) Siedentopf, Phys. ZS. **6**, 855, 1905.

Tabelle 1.

Kristall	Zahl der Messungen	ϑ	log $\varkappa$	Nr.	Kristall	Zahl der Messungen	ϑ	log $\varkappa$	Nr.
8	2	293,8	0,8301—11	1	10	4	503,6	0,6270— 7	1
	5	346,2	0,0031— 9	2		4	425,5	0,3702— 8	2
	5	504,5	0,6690— 7	3		4	351,5	0,1960— 9	3
	5	414,9	0,2420— 8	4		4	294,0	0,4700—10	4
	5	350,5	0,2160— 9	5		4	255,2	0,9753—11	5
	5	417,9	0,3035— 8	6		4	326,8	0,8442—10	6
	5	504,0	0,7020— 7	7		5	359,0	0,2606— 9	7
	5	410,9	0,2134— 8	8		4	431,5	0,4338— 8	8
	5	357,0	0,3607— 9	9		5	492,9	0,4317— 7	9
	4	293,0	0,5623—10	10		5	485,6	0,3150— 7	10
						3	482,5	0,2612— 7	11
10 Mitte	4	519,1	0,8955— 7	1					
	6	477,0	0,2523— 7	2					
	4	453,0	0,8862— 8	3					
	4	407,0	0,1743— 8	4					
	4	362,3	0,5402— 9	5					
	4	323,1	0,0626— 9	6					
	4	232,0	0,8724—11	7					
	5	188,0	0,1084—11	8					
	3	217,0	0,6135—11	9					
	3	249,6	0,1192—10	10					

Striche zwischen den Messungen bedeuten, daß sie durch eine Abkühlung auf Zimmertemperatur getrennt sind.

2. Die Figur zeigt, daß die Messungen an demselben Kristall leidlich reproduzierbar sind — wenn der Kristall eine einmalige Erwärmung bis etwa 400° durchgemacht hat. Bei der ersten Erwärmung eines Kristalles liegen die L.-Werte unterhalb etwa 400° niedriger als nach der Erwärmung (Fig. 1a). Die Erscheinung muß auf Veränderungen, die die Erwärmung im Kristall hervorruft, zurückgeführt werden, da die bei der Platinierung erwärmten Kristalle sie nicht zeigen. Erwärmung auf noch höhere Temperaturen (etwa 640°) und starke Strombelastung (10^{-4} Amperest.) ändert die L.-Werte nicht weiter.

3. Die Messungen an sechs verschiedenen Kristallen (Tabelle 2) weichen bei 450° um 40 Proz., bei tieferer Temperatur mehr voneinander ab. Im Vergleich mit der Veränderung, die im einzelnen Kristall durch die Erwärmung vor sich geht, sind diese Verschiedenheiten gering. Es erscheint danach nicht angängig, anzunehmen, daß der ganze Leitungsvorgang durch einige wenige Kanäle erfolge, in denen der Gitteraufbau von vornherein zerstört ist oder durch den Strom zerstört wird, wie es Versuche zur Färbung von Steinsalz durch Stromdurchgang andeuten. Wenn Auflockerung oder Zerstörung des Gitters eine wesentliche Voraussetzung für die Leitung ist, so muß sie im Mittel über endliche Stücke

gleichmäßig verteilt sein. So zeigten die Teile eines in Richtung der Stromlinie aufgespaltenen Kristalls keine Veränderung der L. Steigert man Temperatur und Strombelastung, so ist Bildung von Schmelzkanälen, vielleicht mit Ansatz zur Bildung von Metallbrücken, verständlich als eine Überlastungserscheinung, die mit dem normalen Leitungsvorgange nichts mehr zu tun hat. Beim vorliegenden Kristallmaterial und Temperaturen bis 600° konnte diese Erscheinung (auch absichtlich) nicht erreicht werden.

An zwei Kristallen, die nach Messungen am ganzen Stück senkrecht zu den Stromlinien in drei Teile aufgespalten wurden, zeigte sich nach

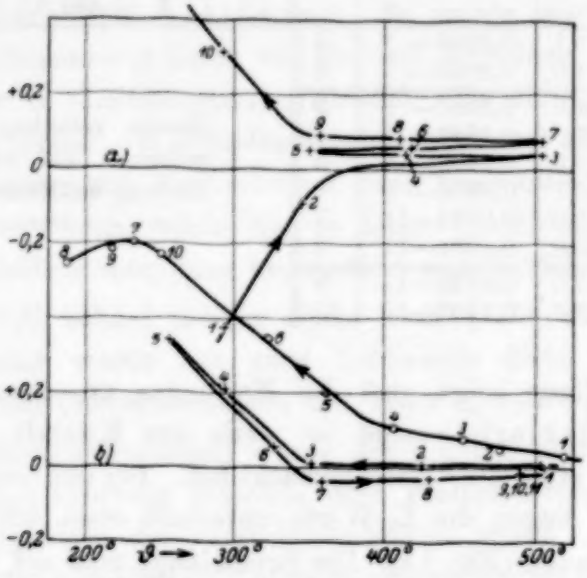


Fig. 1. Abweichung des $\log \varkappa$ von der Geraden:
$\log \varkappa = -14{,}45 + 0{,}0160\,\vartheta$.
a) Kristall 8; b) + + + Kristall 10, ⊙⊙⊙ Kristall 10 Mitte.
Die Zahlen geben die Reihenfolge der Messungen.

der Spaltung die L. erhöht. Bei dem einen Stück (Kristall 9) wurde der gespaltene Kristall unter Zwischenfügen von Graphitschichten wieder aneinandergefügt und die Gesamtleitfähigkeit der hintereinandergeschalteten Teile gemessen: Bei 500° L. unverändert, bei 400° um etwa 17 Proz. erhöht, nach tieferer Temperatur die Differenz zunehmend. Beim zweiten Stück (Kristall 10, Tabelle 1, Fig. 1 b) wurde nach der Spaltung der Widerstand der Teilstücke einzeln durchgemessen. Ergebnis: Die spezifische L. war bei allen drei Teilstücken ungefähr gleichmäßig (am meisten beim dünnsten Teilstück) erhöht (Fig. 1 b). Beim Aufspalten ist Kristallmaterial nicht verlorengegangen.

Die naheliegende Folgerung, daß die L. von den Längendimensionen des Kristalls abhängig ist, findet in dem übrigen Versuchsmaterial keine Stütze:

Tabelle 2.

Kristall	$\log \varkappa$ (450°)	Länge cm	Querschnitt cm	$\frac{d \log \varkappa}{d \vartheta}$ ($\vartheta = 450°$)
8	0,8350—8	1,3200	0,6101 . 0,2973	0,01578
9	0,7560—8	1,0291	0,7543 . 0,5802	0,01597
10	0,7480—8	0,8413	0,9065 . 0,4409	0,01609
2	0,8900—8	0,8101	0,8811 . 0,8352	0,01482
7	0,8030—8	0,5502	1,0620 . 1,0667	0,01509
6	0,7460—8	0,0813	1,0355 . 0,4450	0,01497
Mittel	0,79633—8	—	—	0,01545

also $\varkappa\, 450° = 6{,}2565 . 10^{-8}\, \Omega^{-1} \mathrm{cm}^{-1}$ Änderung 3,62 Proz. pro Grad

Die Erhöhung der L. durch Aufspalten und Tabelle 2 zeigen, daß Verteilungswiderstände keine wesentliche Rolle spielen, sondern die Unterschiede im Material liegen.

Die gegenläufige Beziehung zwischen L. und ihrem Temperaturkoeffizienten — nur von Kristall 6 durchbrochen — ist bemerkenswert.

Nach dem Vorstehenden kann von einer definierten L. des Steinsalzkristalles bei dem zu den Messungen benutzten Material nur mit Einschränkung gesprochen werden.

4. Bei nicht mit den Kristallachsen zusammenfallender Stromrichtung wurde gemessen:

Stromrichtung 45° zu zwei Achsen, senkrecht zur dritten Achse:
$\log \varkappa\ (450°) = 0{,}9420 - 8$, $d \log \varkappa / d\vartheta = 0{,}01478$ (Kristall 3);

Stromrichtung unter gleichem Winkel zu drei Achsen; also senkrecht zu den Flächen (1, 1, 1):
$\log \varkappa\ (450°) = 0{,}9840 - 8$, $d \log \varkappa / d\vartheta = 0{,}01466$ (Kristall 4).

Die L.-Werte sind höher als bei allen anderen Messungen, doch möchte ich angesichts des Vorstehenden diesem Ergebnis nicht allzuviel Bedeutung beilegen. Sicher spielt dabei die mit dem Schneiden verbundene mechanische Beanspruchung des Kristalls eine nicht unwesentliche Rolle.

5. Zwei untersuchte Schmelzstücke zeigten bei 450°, abhängig von der Körnung, den 12fachen und 210fachen L.-Wert, verglichen mit dem Mittelwert der L. der Kristalle. Der Temperaturkoeffizient der L. ist nahezu derselbe wie beim Kristall.

6. Der Temperaturkoeffizient des Logarithmus der L. ist von etwa 400 bis 500° konstant von der in Tabelle 2 angegebenen Größe. Von

350° an abwärts wird er geringer, um dann, bei 250° etwa, um so stärker zuzunehmen. Der Verlauf ist bei allen gemessenen Kristallen qualitativ derselbe. Ein Bild gibt Fig. 1.

7. Der geringe Einfluß der Polarisation auf die Messungen ist bereits oben behandelt. Sie war im ganzen Bereich nachweisbar. Ihre genauere Untersuchung ist bei Zimmertemperatur erfolgt. Aus dort erörterten Gründen halte ich sie für dielektrischer Natur. Nach sehr langem Stromdurchgang war auch elektrolytische Polarisation vorhanden.

8. Oberflächenleitung war bei den Messungen nicht vorhanden: Beim erkalteten Kristall war keine Leitung der Größenordnung nachzuweisen.

9. Das Ohmsche Gesetz erwies sich bis zu Spannungen von 200 Volt als gültig.

II. Nachweis der elektrolytischen Natur der Leitung bei 400°.

Da sich bei mehrfachen Versuchen keine Andeutung einer Metallbrückenbildung ergeben hatte, erschien es nicht ausgeschlossen, durch einen Überführungsversuch auf die Natur der elektrischen L. des Steinsalzkristalles einwandfrei zu schließen. Es wurden zu diesem Zweck drei Kristallplatten — poliert, um Zusammenbacken zu verhindern — von je etwa 1 mm Dicke zwischen Silberblechen einer mehrtägigen Elektrolyse bei etwa 400° unterworfen, und die dabei auftretenden Gewichtsänderungen festgestellt. Ein Probekristall, der der gleichen thermischen, nicht der elektrischen Behandlung unterworfen war, ließ erkennen, daß durch die langzeitige Erwärmung keine Gewichtsänderung eintrat. Ein Silbercoulometer maß die beförderten elektrischen Mengen.

Es wurden meist drei Wägungen mehr gemacht als erforderlich, das Ergebnis nach kleinsten Fehlerquadraten ausgeglichen. Der mittlere Fehler der einzelnen Wägung ergab sich dabei zu $\pm 0{,}06$ mg.

Das Ergebnis zeigt Tabelle 3.

Sie besagt, daß mit einer Genauigkeit von etwa 3 Proz. die ganze Stromleitung durch den Transport von Na^+-Ionen erfolgt, die Cl^--Ionen sich nicht am Leitungsvorgang beteiligen. Es bestätigt das die Vermutung von Tubandt[1]), daß bei elektrolytischer Leitung in festen Körpern nur ein Ion wandert.

Der Gesamtgewinn von Kristall und Blechen erklärt sich aus der Umwandlung des kathodisch ausgeschiedenen Na in NaOH, $NaHCO_3$

[1]) Tubandt, ZS. f. anorgan. Chem. **110**, 196, 1920; **115**, 105; **117**, 1 u. 48, 1921.

und Na_2CO_3. Die Umwandlung schritt während der Wägung noch merklich fort.

Tabelle 3 (Gewichte in mg).

Gewicht	5. Elektrolyse		Änderung	6. Elektrolyse		Änderung
	vor	nach		vor	nach	
Coulometer An.	629,19	618,99	— 10,20	619,05	610,37	— 8,68
Coulometer Kath.	40,60	50,71	+ 10,11	40,60	49,39	+ 8,79
Anodenblech . . .	455,55	445,32	— 10,23			
An.-Blech u. Kr. .	923,11	920,81	— 2,30 *)	1051,78	1049,91	— 1,87
Mittelkristall . . .	664,75	664,92	+ 0,17 *)	691,26	691,26	± 0,0
Kath.-Blech u. Kr.	1074,21	1079,25	+ 5,04	1129,07	1133,37	+ 4,30
Gesamtgewicht . .	2662,07	2664,98	+ 2,91	2872,11	2874,54	+ 2,43

10,1 mg Ag $\sim$ 2,16 mg Na $\sim$ 2,81 $\frac{CO_3}{2}$; 8,79 mg Ag $\sim$ 1,87 mg Na $\sim$ 2,44 $\frac{CO_3}{2}$

*) Anodenkristall und Mittelkristall waren zusammengebacken, ließen sich aber trennen.

Äußerlich zeigten die elektrolysierten Kristalle folgendes Bild: Die Anodenflächen waren in kleinste Quadrate aufgespalten, nach einigem Liegen im Licht von AgCl violett gefärbt, in die Spaltflächen waren violette AgCl-Bäumchen einige $^1/_{10}$ mm hineingewachsen. Das Kathodenblech war durch eine aus dem Schmelzfluß erstarrte weißliche Masse auf den Kristall aufgeklebt. Der Kristall selbst war hier unverändert. Der Mittelkristall zeigte an der Anodenseite mehrfach Löcher, im Innern wolkige Trübung, deren konvexe Seite der Anode zugekehrt war.

III. Sondenmessungen bei 100 bis 200°.

Zur Feststellung des elektrischen Spannungsverlaufs innerhalb des Kristalls, Lokalisierung etwa auftretender Gegenkräfte: Doppelschichten oder Raumladungen, wurden Sondenmessungen vorgenommen. Die Kristalle wurden dazu, mit dünnen senkrecht zur Stromrichtung um den Kristall herumlaufenden Graphitstrichen zum Ansetzen der Sonde und einigen 0,7-mm-Bohrungen zur Aufnahme eines Thermoelementes versehen, in einen elektrischen Ofen gebracht. Ein Schlitz in der Stirnwand des Ofens gestattete das Einführen der Sonde. Die Temperatur ließ sich auf etwa 250° steigern. Die Spannungsmessung erfolgte nach einer Brücken-Null-Methode, Schaltung siehe Fig. 2. Als Nullinstrument diente ein Einfadenelektrometer ($C = 4$ cm). Die Spannung am Potentiometer wurde gegen beide Zuleitungen mit dem gleichen Präzisionsinstrument gemessen.

Daß eine Verzerrung der Stromlinien durch die Sonde nicht eintrat, wurde dadurch bestätigt, daß sich der Potentialverlauf cet. par. bei Änderung der Lage der Graphitstriche oder bei Abtrennung von Teilen des Kristalls nicht änderte.

Oberflächenleitung wurde durch längeres Trocknen des Kristalles vor Versuchsbeginn und Messung bei Temperatur über 100° vermieden.

Zwei Beispiele des gemessenen Spannungsverlaufs zeigt Fig. 3, in der die Abweichung von der geradlinigen Spannungsverteilung aufgetragen ist. Um auch für die Nähe der Elektroden ein von möglichen Temperatureinflüssen freies Bild zu bekommen, wurde ein Kristall (XII, Fig. 3c) in der Mitte aufgespalten, die Spaltflächen platiniert und unter Zwischenfügen eines Stanniolblättchens wieder aneinandergefügt. Das Spannungsbild an dieser mittleren Elektrode (Fig. 3c) zeigt keine Änderung gegenüber dem Verlauf vor der Aufspaltung (Fig. 3b).

Wie die angeführten zeigen eine große Zahl anderer Messungen: Das Spannungsbild ist unabhängig von der Dauer und Richtung des Stromdurchganges, auch an den Elektroden tritt kein den Spannungsverlauf verändernder Einfluß auf. Die Ursache der Abweichung des Spannungsverlaufs von der Geradlinigkeit ist also in einer Materialeigenschaft zu suchen, sie hat den Charakter eines veränderlichen spezifischen Widerstandes. Eine Veränderung des Spannungsbildes ist nur zu erreichen durch Änderung der Kristalltemperatur, und zwar erfolgt sie dann in der Weise, daß die Spannungskurve mit steigender Temperatur weniger gekrümmt wird, d. h. der Temperaturkoeffizient der L.: $\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{d\vartheta}$ ist nicht örtlich konstant. Es erscheint naheliegend, eine durch chemische oder physikalische Inhomogenität hervorgerufene zusätzliche L. an gewissen Stellen anzunehmen, deren Einfluß mit zunehmender Temperatur und Gesamt-L. mehr und mehr zurücktritt.

Die verschiedene L. innerhalb des Kristalles muß, wenn ihr nicht eine proportionale Änderung der Dielektrizitätskonstante parallel geht — Verunreinigungen sind auf die Dielektrizitätskonstante fast ohne Einfluß —, nach der Maxwellschen Theorie der geschichteten Dielektrika eine Änderung der Relaxationszeit und damit Raumladung und Rückstandsbildung innerhalb des Kristalles zur Folge haben. Die Raumladung ist eine notwendige Folge der von vornherein bestehenden — nicht erst durch den Strom erzeugten — Inhomogenität bezüglich der L.

Die rechnerische Behandlung des Problems führt bei stetig angenommener Veränderlichkeit der spezifischen Leitfähigkeit auf mathe-

matische Schwierigkeiten. Doch gibt bereits die Annäherung durch einen aus zwei Schichten verschiedener Leitfähigkeit zusammengesetzten Kristall ein der Größenordnung nach zutreffendes Ergebnis. So ergibt sich bei 150° die Ladedauer — Abnahme des Ladestroms auf 1 Proz. seines Anfangswertes — zu etwa 1,5 sec, während bei Zimmertemperatur

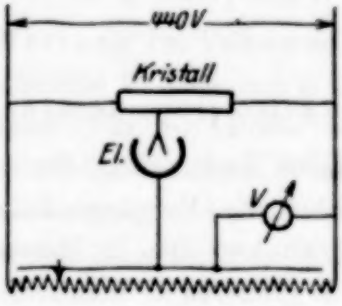


Fig. 2.

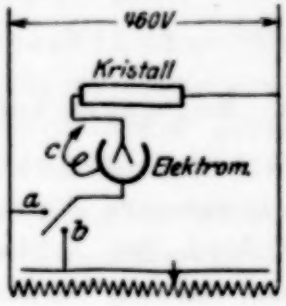


Fig. 4.

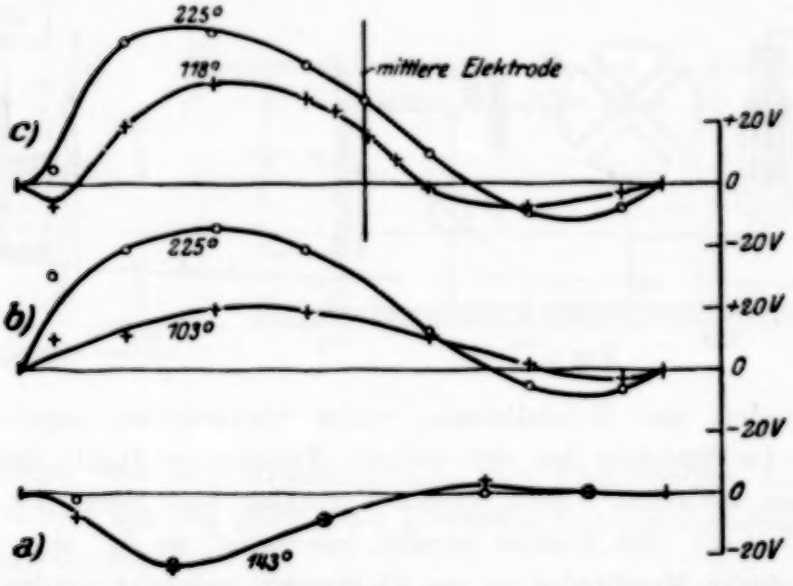


Fig. 3. Abweichung vom geradlinigen Spannungsverlauf innerhalb des Kristalles. Spannung am Kristall 440 Volt.

a) Krist. XI + + + bei Beginn d. Meß., ⊙⊙⊙ nach 7 Tagen Stromdurchgang;
b) Krist. XII + + + bei 103°, ○○○ bei 225°;
c) Krist. XII nach Aufspalten in der Mitte, neu platinieren aller Endflächen und 20 Stunden Stromdurchgang + + + 118°, ○○○ 225°.

derselbe Vorgang zwei Tage in Anspruch nimmt, wie sich im nächsten Abschnitt bestätigen wird.

Es war nicht möglich, die durch die Raumladung im Kristall entstehenden elektromotorischen Gegenkräfte, die bei voller Ausbildung nahezu die Größe der angelegten Spannung haben können, durch Kompen-

sation zu messen. Wenn in der Schaltung der umstehenden Fig. 4 der Schalter von *a* nach *b* gelegt und sofort der Kurzschluß *c* des Einfadenelektrometers aufgehoben wurde, so ließ sich — abhängig von der Schnelligkeit der einzelnen Handgriffe — eine Stellung des Schiebewiderstandes finden, bei der das Elektrometer einen Augenblick in Ruhe blieb. Diese Stellung entsprach einer Gegenspannung am Kristall von etwa 130 Volt.

IV. Messungen bei 100° und Zimmertemperatur.

A. Methode und Anordnung. Eine Nachprüfung der im vorigen Abschnitt gewonnenen Anschauungen über die Vorgänge beim Stromdurchgang durch den Kristall mußte sich aus den L.-Messungen bei tieferen Temperaturen, bei denen mit dem größeren Widerstande und der größeren Widerstandsverschiedenheit innerhalb des Kristalles die typischen

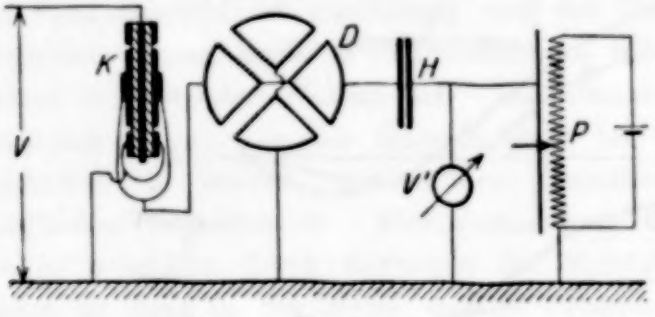


Fig. 5.

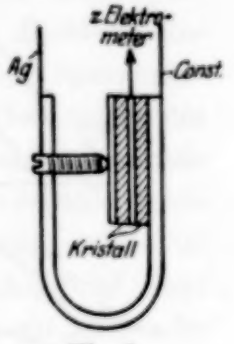


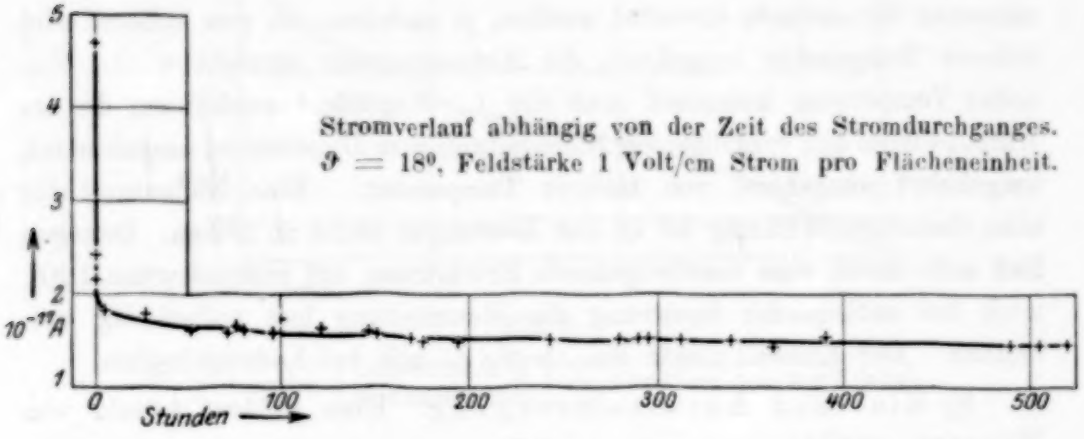
Fig. 6.

Erscheinungen der Kristalleitung mehr hervortreten, ergeben. Die geringere Leitfähigkeit bei der tieferen Temperatur stellte höhere Ansprüche an Isolation. Nach einem Vorschlag von Herrn Dr. Wendt wurden deshalb zwei Platten parallel geschaltet, so daß sie durch eine einfache starke Metallfeder an die Elektroden gedrückt werden konnten (Fig. 5, *K*). Zur Vermeidung der Oberflächenleitung wurde mit Schutzring, später im Vakuum gemessen. Die Schaltung war in beiden Fällen dieselbe (Fig. 5). Die durch die beiden parallel geschalteten Kristalle *K* hindurch beförderten Elektrizitätsmengen wurden über einen Harmskondensator *H* durch Potentiometer *P* kompensiert, die Kompensationsspannung *V'* mit einem Präzisionsvoltmeter gemessen. Als Nullinstrument diente ein Dolezalek-Quadrantelektrometer *D* mit einer Empfindlichkeit von etwa 200 Skt./V.

a) Messung mit Schutzring (Kristallpaar I). Die beiden Kristallplatten hatten je etwa 3 × 3 cm Fläche und 0,4 cm Dicke. Sie

waren beiderseits platiniert, auf der einen Seite war in einem Ringe von 1,2 bis 1,23 cm Halbmesser die Platinierung wieder entfernt. Dieser Ring war in warmem Zustande mit einer dünnen Schicht Paraffin überzogen, um nachträgliches Wiederanziehen von Feuchtigkeit auszuschließen. Die Platten befanden sich mit einem Thermometer und P_2O_5 in einem gut Wärme isolierenden Kästchen.

b) Messung im Vakuum (Kristallpaar II, ohne Schutzring). Zwei platinierte Platten von je 0,12 cm Dicke wurden in einer kräftigen Messingfeder (Fig. 6) in ein evakuierbares Glasgefäß gebracht. Die Messingfeder hing an einem Silber- und an einem Konstantandraht, die zur Temperaturmessung und gleichzeitig zur Zuführung der Spannung dienten, sie waren mit Siegellack in Ansätzen des Glasgefäßes eingekittet. Die



Stromverlauf abhängig von der Zeit des Stromdurchganges. $\vartheta = 18^0$, Feldstärke 1 Volt/cm Strom pro Flächeneinheit.

Fig. 7.

Durchführung von der Mittelelektrode zum Elektrometer bestand aus Bernstein, und war mit Hilfe eines geerdeten Messingschutzringes in das Glasgefäß eingesetzt.

B. Ergebnis der Messungen bei Zimmertemperatur

a) Dauerstrom. Es wurde eine 21- und eine 13-tägige Dauerbelastung des Kristallpaares I und eine Nachprüfung des Ohmschen Gesetzes an Kristallpaar II vorgenommen. Es zeigte sich: Die anfängliche Stromabnahme, der Einschaltvorgang, ist nach etwa 50 Stunden abgelaufen (Fig. 7). Die Abnahme des Stromes setzt sich von da ab nur noch sehr langsam fort und hat auch am Ende der Messung noch nicht ganz aufgehört. Sie ist mit einer geringen Steigerung des Temperaturkoeffizienten verbunden, was auf eine Reinigung des Kristalls von die L. erhöhenden Beimengungen hindeutet.

Bei der zweiten Dauerladung wurde der Zustand sehr langsamer Stromänderung erst nach etwas längerer Zeit – forschreitende Reinigung? – erreicht, sonst keine Änderung.

Log $\varkappa$ läßt sich für den Temperaturbereich 13 bis 22° gut durch eine Gerade annähern. Als Mittelwert ergibt sich nach einem Stromdurchgang von

21 Tagen I: $\log \varkappa (20^0) = 0{,}2930 - 17$, $d \log \varkappa / d \vartheta = 0{,}06188$,
5 „ II: $0{,}3790 - 17$ $0{,}05720$,

d. h. die L. nimmt pro Grad um 15,3 bzw. 14,1 Proz. zu, wobei wieder der kleineren L. der größere Temperaturkoeffizient entspricht.

Das Ohmsche Gesetz erweist sich innerhalb der Meßgenauigkeit gut bestätigt.

Nach dem vorigen Abschnitt mußte eine Verschiedenheit der gemessenen Stromwerte erwartet werden, je nachdem, ob von höherer oder tieferer Temperatur ausgehend, die Meßtemperatur erreicht wird: Von hoher Temperatur kommend muß die L. vergrößert erscheinen, da der Aufladestrom der vergrößerten Raumladung zum Dauerstrom hinzukommt, umgekehrt ausgehend von tieferer Temperatur. Eine Andeutung für eine derartige Wirkung ist in den Messungen nicht zu finden. Dagegen ließ sich durch eine vorübergehende Erwärmung auf beispielsweise 100°, auch bei anliegender Spannung die Raumladung fast vollständig austreiben. Der Kristall zeigte danach die L. wie bei Ladungsbeginn.

b) Ein- und Ausschaltvorgang. Eine größere Anzahl von Messungen ergibt:

1. Eine Bestätigung des Superpositionsprinzips: „Verläuft der veränderliche Anteil des Ladestroms $j_1 = \varphi(t)$, so wird der Entladestrom $j_2 = -\varphi(t) + \varphi(t+\delta)$, wenn t in beiden Fällen die Zeit seit Beginn des jeweiligen Vorganges und δ die Dauer der Ladung bezeichnet." — Als mathematische Konsequenz des Superpositionsprinzips folgt $\int_0^\delta j_1 \, dt = -\int_0^\infty j_2 \, dt$: Der Ladungsvorgang im Kristall ist reversibel.

2. Die Form der Ladungs- und Entladungskurven läßt sich für kurze Zeitabschnitte annähern durch $j = at^{-n}$ (n etwa 0,9 bei Beginn, 0,3 am Ende des Vorganges), s. Fig. 8.

3. Der Temperaturkoeffizient des L. stimmt mit dem für Dauerstrom gefundenen überein. Bei Vergleich zweier bei verschiedenen Temperaturen beobachteten Lade-Entladevorgänge ist auch die verschiedene Geschwindigkeit des zeitlichen Ablaufs zu berücksichtigen. Für den

Zweischichtenkristall (beide Schichten mit gleichem Temperaturkoeffizienten der L.) würde eine gegebene unveränderte Kurve $j(t, \vartheta)$ den Verlauf bei höherer Temperatur darstellen, wenn man den Zeitmaßstab prozentual in derselben Weise vergrößert, wie man den Strommaßstab prozentual verkleinert.

Die aus dem Vorstehenden gewonnene Vorstellung über den Lade-Entladevorgang ist folgende:

Die durch Verschiedenheit der L. hervorgerufene Anhäufung von Ladung in einem Element der Strombahn ändert die Feldstärke so, daß die weitere Anhäufung allmählich aufhört und der Strom stationär wird.

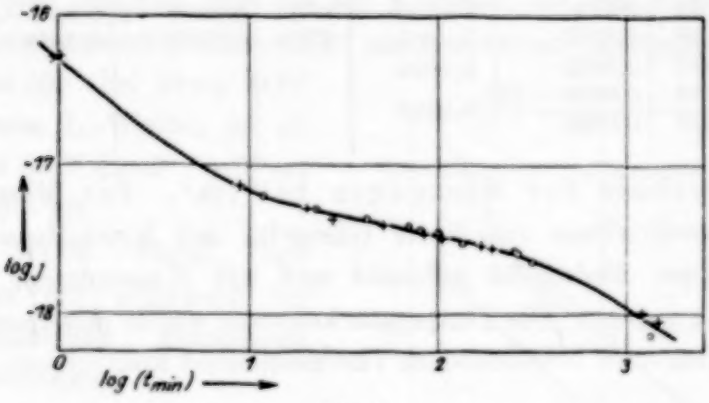


Fig. 8.

○○○ Log des { Ladestromes j' / Entladestromes } als Funktion von log t (min).
+ + +

Für den veränderlichen Stromanteil, den Ladestrom, besteht dann eine Gegenspannung von der Größe der angelegten Spannung. Beim Abschalten der Ladespannung und Kurzschließen des Kristalles klingt diese Gegenspannung in derselben Weise ab, wie bei der Ladung Ladespannung minus Gegenspannung abnahm. Ladevorgang und eigentlicher Leitungsvorgang lassen sich vollkommen getrennt — einander überlagert — behandeln, wenn man beim Leitungsvorgang die mit der Ladung verbundene Feldänderung berücksichtigt. Der durchgeleitete Strom ist bei Stromschluß bestimmt durch die Schicht geringster L.: $\varkappa(\min) \cdot \mathfrak{E}_0$, am Ende der Ladung durch den größeren Wert: $\varkappa(\min) \cdot \mathfrak{E}(\max)$.

Ein Beispiel einer Ladungs- und Entladungskurve gibt Fig. 8, Tabelle 4. Es wird dort $\log j' = \log [j(16{,}31^0, t) - j(16{,}31^0, \infty)]$, der Logarithmus des veränderlichen Anteils des Ladestroms, und der Logarithmus des Entladestroms abhängig vom Logarithmus der Zeit in Minuten dargestellt.

*

Tabelle 4.

22. April. 7. Ladung, Dauer 24 Stunden. 23. April. 7. Entladung.

ϑ	$\log j + 17$	$\log j'$	$\log t$ (min)	ϑ	$\log j + 17$	$\log j$ 16,20°	$\log t$ (min)
16,31	0,7967	0,7031 — 17	0,9542 — 1	16,20	0,7237	0,7237 — 17	0,0100
16,26	0,2624	0,7987 — 18	1,0755	16,18	0,8584 — 1	0,8596 — 18	0,9445
16,21	0,2285	0,7007	1,3483	16,14	0,7012	0,7047	1,3010
16,14	0,2076	0,6405	1,6201	16,11	0,6374	0,6426	1,5403
16,08	0,1936	0,5988	1,8457	16,09	0,5917	0,5981	1,7126
16,05	0,1823	0,5587	1,9138	16,06	0,5380	0,5461	1,9380
16,02	0,1786	0,5502	2,0026	16,04	0,5132	0,5225	2,0253
16,00	0,1749	0,5391	2,0465	16,01	0,4573	0,4683	2,2262
15,94	0,1600	0,4800	2,1287	15,98	0,4272	0,4399	2,2880
15,47	0,1221	0,4298	2,4050	17,80	0,1170	0,0242	3,0930
15,47	0,1195	0,4150	2,4240	17,11	0,9969 — 2	0,9441 — 19	3,1219
15,47	0,1169	0,3997	2,4427	17,08	0,9953	0,9443	3,2130
15,43	0,1089	0,3655	2,4994				
16,19	0,1024	0,8692 — 19	3,1330				
16,19	0,1025	0,8692					

C. Ergebnis der Messungen bei 100°. Zur Messung wurde das oben beschriebene evakuierte Glasgefäß mit Kristallpaar II in ein doppelwandiges Siedegefäß gebracht und mit Wasserdampf von Atmosphärendruck geheizt. Die Temperaturkonstanz wurde mit einem Galvanometer und dem oben beschriebenen Thermoelement kontrolliert. Schaltung wie Fig. 5.

Zwei Meßreihen für den Dauerstrom gibt Tabelle 5.

Tabelle 5.

Siede-ϑ	Zeit	$\log \varkappa$	Siede-ϑ	Zeit	$\log \varkappa$
99,74°	5h 0	0,8542 — 14	99,70°	6h 8	0,8518 — 14
99,74	59	0,8546	99,70	21	0,8505
99,74	6h 5	0,8555	99,70	39	0,8518
99,74	16	0,8552	99,70	7h 10	0,8514
99,74	31	0,8545	99,70	26	0,8515

Im Mittel für 99,72°: $\log \varkappa = 0{,}8532 — 14$.

Der Temperaturkoeffizient wurde nicht bestimmt.

Der Einschaltvorgang ist in etwa 10 Minuten abgelaufen. Das Superpositionsprinzip ist hier nicht erfüllt: Die Entladeströme sind geringer als die entsprechenden Ladeströme. Die Form der Ladungs-Entladungskurven läßt sich wieder durch $j_1 = at^{-n}$ annähern.

V. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Eine Zusammenstellung der in dem Vorstehenden gemessenen L.-Werte gibt Tabelle 6.

Tabelle 6.

$1/T \cdot 10^5$	ϑ	$\log \varkappa$	$d \log \varkappa / d \vartheta$	
341	20°	0,3360 — 17	0,05954	Seite 136
268	100	0.8600 — 14		Tabelle 5, S. 138
211	200	0,3240 — 11		
174	300	0.7630 — 10		Tabelle 1 Kr. 10, Mitte
148	400	0,0840 — 8		
129	500	0,6030 — 7	0,01545	
98	750	0,3700 — 4	0,01025	Benrath v. Rautenfeld

Die Werte beziehen sich alle auf Kristalle, die eine Erwärmung auf über 400° durchgemacht haben. Für nicht erwärmte Kristalle zweigt die Kurve $\log \varkappa (\vartheta)$ bei etwa 400° nach kleineren L.-Werten zu ab und geht bei 300° durch den Wert $\log \varkappa = 0{,}0 - 10$.

Diese Werte fügen sich einigermaßen der allgemein bei der Kristalleitung gefundenen Näherungsbeziehung

$$\log \varkappa = -\frac{A}{T} + B.$$

Auch der Wert der Konstanten A stimmt mit dem von Joffé[1]) für eine Anzahl anderer Kristalle übereinstimmend gefundenen überein. Siehe Fig. 9 $\log \varkappa \left(\frac{1}{T}\right)$.

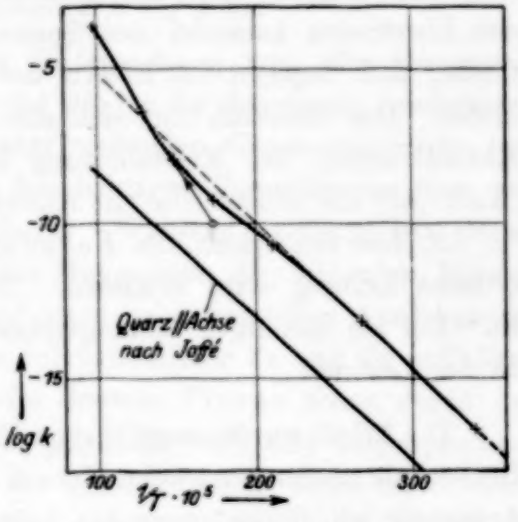


Fig. 9.
$\log \varkappa$ (1/T) + + + erwärmte Kristalle, ⊙⊙⊙ vor Erwärmung auf etwa 400°.

Die allgemeinste Deutung dieser Form ist: Die L. ist proportional der Anzahl derjenigen Ionen, die bei der thermischen Molekularbewegung eine gewisse Energieschwelle — und damit eine gewisse Geschwindigkeit in Richtung des angelegten Feldes — überschreiten (Maxwell-Boltzmannsches Prinzip). Der Wärmebewegung kommt danach der ausschlaggebende Einfluß bei der Leitung zu, ein Einfluß, wie er sich auch schon in dem großen Temperaturkoeffizienten andeutet.

[1]) Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923, Fig. 3.

Wie elektrolytische Leitung durch ein ideal ausgebildetes Ionengitter vor sich gehen kann, davon ist schwer eine Vorstellung zu gewinnen. Joffé[1]) scheint sie als möglich anzunehmen. Die Erfahrungen dieser Arbeit geben mehr den Anschauungen von Hevesy[2]) recht, der als Vorbedingung der Leitung eine Auflockerung des Gitters ansieht. In dieser Richtung weisen die hohe L. der Kristallite und die Erhöhung der L. durch Aufspaltung in dünnere Schichten. Der von Curie[3]) geäußerten Vermutung, daß Einschlüsse von Lösungen innerhalb des Kristalles die Leitung ermöglichen, widerspricht die Erfahrung, daß der Kristall bei tagelangem Erhitzen auf 400° nicht an Gewicht verliert.

2. Die Ladungs- und Entladungserscheinungen am Kristall, Vorgänge der anomalen reversiblen dielektrischen Leitung, sind im vorstehenden aus der Maxwellschen Theorie verstanden. Zu dieser Auffassung führen Sondenmessungen am Kristall, deren wesentliches Ergebnis ist, daß an den Elektroden keinerlei den Spannungsverlauf ändernde Einflüsse auftreten, daß dagegen im Innern des Kristalls sich Raumladungen ausbilden. Das Steinsalz fügt sich also nicht der von Joffé[1]) angegebenen Klassifizierung der Kristalleitung in eine solche mit Doppelschichten (Kalkspat) und eine solche mit Raumladungen (Quarz) an den Elektroden.

3. Die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes und damit elektrolytische Leitung wird erwiesen. Die überführten Mengen lassen das Na^+-Ion als alleinigen Ladungsträger erkennen, Cl^- beteiligt sich nicht an der Leitung.

Die Arbeit wurde ausgeführt am Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Braunschweig. Herrn. Prof. Dr. Diesselhorst, auf dessen Anregung ich sie unternommen habe, habe ich herzlichst zu danken für die allezeit bereitwillige Förderung durch Rat und entgegenkommendste Unterstützung mit den Mitteln des Instituts. Auch dem Assistenten des Instituts, Herrn Dr. Wendt, bin ich für sein Interesse zu Dank verpflichtet.

---

[1]) Joffé, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923, Fig. 3.
[2]) Hevesy, ZS. phys. Chem. **101**, 337, 1922.
[3]) l. c.

Untersuchungen an Metallkristallen. III [1]).

Thermische Ausdehnung von Zink und Cadmium.

Von **E. Grüneisen** und **E. Goens** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 4. September 1924.)

Der Henningsche Ausdehnungsapparat wird durch Abänderung für die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs brauchbar gemacht. An Zn- und Cd-Einkristallstäben, deren Achse nahe parallel oder senkrecht zur hexagonalen Achse liegt, werden die mittleren Ausdehnungskoeffizienten in mehreren Temperaturintervallen zwischen $+ 100^0$ und $- 253^0$ C gemessen und auf die Richtungen $\parallel$ und $\perp$ zur hexagonalen Achse umgerechnet. Es ergeben sich für beide Richtungen ganz verschiedene und sehr auffallende Abhängigkeiten des Ausdehnungskoeffizienten von der Temperatur, die sich jedoch zwanglos aus der Theorie fester Körper erklären lassen. Insbesondere trifft das auch zu für den in tiefster Temperatur beobachteten negativen Ausdehnungskoeffizienten $\perp$ zur Achse.

1. Der Zweck der folgenden Untersuchung war, für hexagonale Kristalle einfachster Zusammensetzung die für die thermische Ausdehnung in Abhängigkeit von der Temperatur geltenden Gesetzmäßigkeiten experimentell zu ermitteln und aus den heutigen Vorstellungen über den Aufbau der festen Körper zu erklären. Während es einige hexagonale einatomige Körper gibt, wie z. B. das Magnesium, die, wie schon Fizeau betonte, im polykristallinen Zustand stets nahe denselben Ausdehnungskoeffizienten ergeben, hat man beim polykristallinen Zn und Cd auffallend schwankende Werte gefunden. Dies deutete Fizeau schon durch den Hinweis, daß das benutzte Material jedenfalls noch eine ausgesprochene Anisotropie haben müsse. Wegen der merkwürdigen Größe der Schwankungen war aber auch zu vermuten, daß Einkristalle aus Zn und Cd einen Grad von Anisotropie der Ausdehnung besitzen müßten, wie er nicht häufig vorkommt. Daß dem in der Tat so ist, hat unsere frühere kurze Mitteilung [2]) über die an Zn- und Cd-Einkristallen bis zur Temperatur der flüssigen Luft angestellten Messungen gezeigt. Diese sind jetzt bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs ergänzt worden und geben nunmehr ein ziemlich vollständiges und sehr merkwürdiges Bild vom Dilatationsvermögen der hexagonalen einatomigen Kristalle mit starker Anisotropie.

---

[1]) Die folgende Mitteilung bildet die Fortsetzung der bereits veröffentlichten Teile I und II in ZS. f. Phys. **26**, 235 und 250, 1924. Diese beiden Abhandlungen sollen im folgenden kurz mit I und II bezeichnet werden,

[2]) E. Grüneisen und E. Goens, Phys. ZS. **24**, 506, 1923; vergleiche auch G. Borelius und C. H. Johansson, Ann. d. Phys. (4) **75**, 23, 1924.

Die Theorie der thermischen Ausdehnung ist zwar von Born[1]) in großer Allgemeinheit für beliebige Kristalle entwickelt worden, gleichwohl bedurfte es eines eingehenden Studiums, um zu erkennen, daß sich aus den allgemeinen Gleichungen für den vorliegenden speziellen Fall einfache und durchsichtige Formeln ableiten lassen, die den Versuchsergebnissen in überraschender Weise gerecht werden. Wir hielten es für zweckmäßig, diese Formeln unabhängig von der Bornschen Darstellung herzuleiten.

Experimenteller Teil.

2. Die Ausdehnungsapparate. Für die Messungen zwischen $+ 100^0$ C und flüssiger Luft bedienten wir uns eines gewöhnlichen Henningschen[2]) Apparates, bei dem bekanntlich die Ausdehnung des Probestabes relativ gegen die des ihn aufnehmenden Rohres aus Quarzglas oder Glas mikroskopisch gemessen wird. Unser Apparat I (Gesamtlänge 35,5 cm) bestand aus Jenaer Glas 1565^{III}. Dessen Ausdehnung war unterhalb 0^0 C noch nicht genügend bekannt und wurde deshalb zwischen mehreren Temperaturen zwischen 0 und -190^0 C, die durch Henningsche Bäder[3]) realisiert wurden, an die Ausdehnung des geschmolzenen Quarzes angeschlossen, welche wir gemäß den Messungen von Scheel und Heuse[4]) als Grundlage für alle unsere Versuche angenommen haben. Der Ausdehnungskoeffizient des Glases 1565^{III} wird durch Tab. 1 gegeben[5]). Es bedeuten t die vom Eispunkt gezählten Temperaturen, T_m die mittleren absoluten Temperaturen, $\bar{\alpha}$ die mittleren Ausdehnungskoeffizienten bei Erwärmung von t_2 auf t_1.

Die Kristallstäbchen (I, 2 bis 4) hatten einen bedeutend kleineren Querschnitt als das Glasrohr des Apparates. Sie waren außerdem zum Teil so weich, daß eine Durchbiegung der Stäbchen, besonders bei Erwärmung auf 100^0 C, befürchtet werden mußte. Deshalb wurden nach dem Vorschlage von Herrn Blankenstein, der uns bei den ersten Versuchen weitgehend unterstützte, erstens auf die Stäbchenenden Kupfer-

---

[1]) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes. Leipzig, B. G. Teubner, 1923.

[2]) F. Henning, Ann. d. Phys. (4) **22**, 631, 1907; auch F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 14. Aufl., S. 166, 1923.

[3]) F. Henning, Grundlagen, Methoden und Ergebnisse der Temperaturmessung, S. 221. Braunschweig 1915.

[4]) K. Scheel und W. Heuse, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 1, 1914.

[5]) Die Zahl für $T_m = 332{,}3$ stimmt gut mit der in den „Wärmetabellen der Phys.-Techn. Reichsanstalt" überein.

plättchen von 1 oder 1,5 mm Stärke gelötet, deren Querschnitt genau in das Glasrohr paßte und zweitens die weichen Stäbchen mit Stanniol oder Asbestpapier umwickelt, wodurch sie mehr Halt bekamen. Die Korrektion wegen der Ausdehnung der Kupferplättchen konnte leicht berücksichtigt werden. Die Länge der Kristallstäbchen betrug etwa 20 cm.

Für die Messungen in flüssigem Wasserstoff bedurfte der Henningsche Apparat einer kleinen Abänderung. Das Rohr mußte oben gasdicht abgeschlossen sein, um die Kondensation von O_2 und N_2 und damit ein Festfrieren des beweglichen, auf dem Probestab ruhenden Stempels zu vermeiden. Deshalb war (siehe Fig. 1) die Teilung des äußeren Rohres auf dessen Innenwand eingeätzt, die Teilung des Stempels, eines Rohres mit unten ausgezogener Spitze, auf dessen äußerem Umfang, so daß beide Teilungen dicht übereinanderlagen. Die Wandstärke des äußeren Rohres betrug 0,9 mm, ihre Einschaltung in den Strahlengang des Mikroskops, dessen

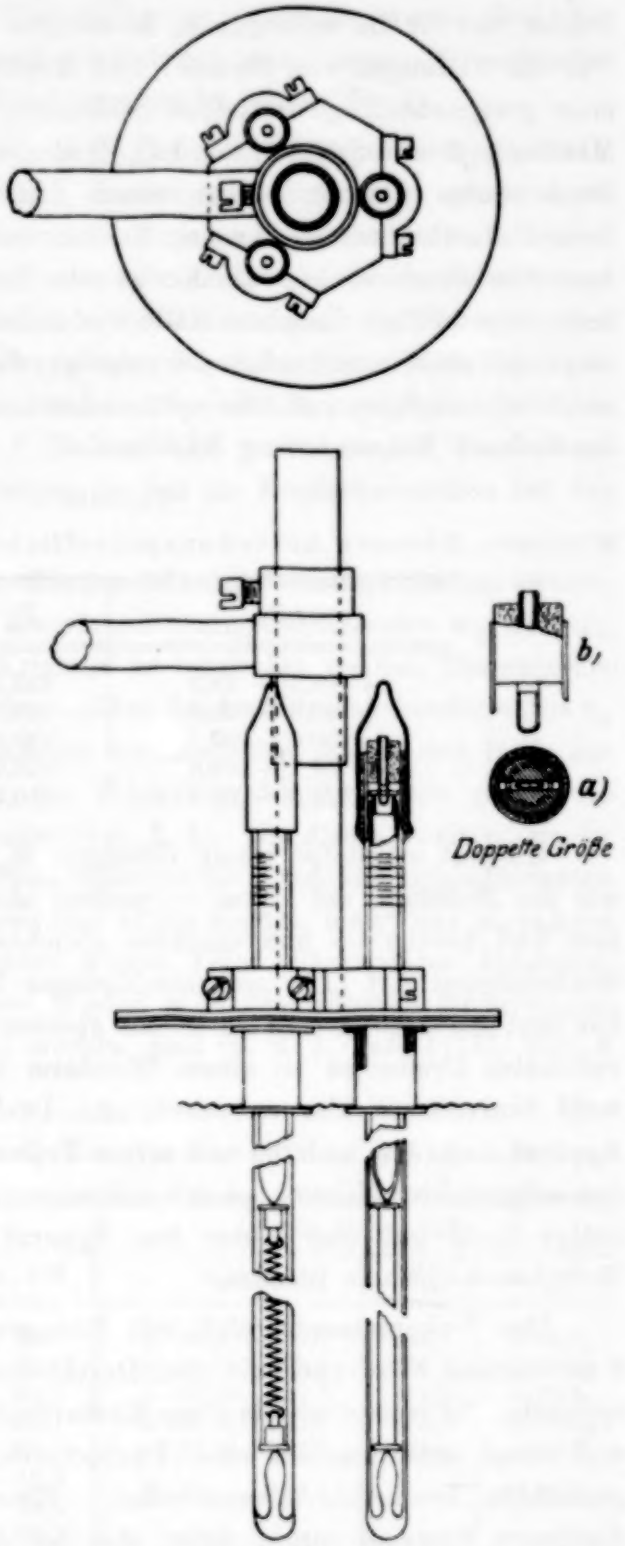


Fig. 1. Anordnung der Ausdehnungsapparate II.

Objektiv 30 cm vom Ausdehnungsrohr entfernt war, brachte keinen Fehler, der für die vorliegenden Messungen von Bedeutung gewesen wäre. Um die Teilungen von Stempel und Rohr gegeneinander drehen und in einer geeigneten Lage festhalten zu können, erhielt das Stempelrohr einen Messingkopf mit Schlitz (Fig. 1a), in den von oben ein Drahtbügel oder Blechstreifen eingriff, der an einem den Abschlußkorken des äußeren Rohres durchsetzenden Messingröhrchen befestigt war (Fig. 1b). Nachdem man durch Drehen des Korkes das innere Rohr richtig eingestellt hatte, wurde über das obere Ende des äußeren Rohres ein weiteres Rohrstück mit einer Abschmelzstelle gekittet, die nach Füllung des Apparates mit Wasserstoffgas von Atmosphärendruck ausgezogen wurde. Die Länge des äußeren Rohres betrug 32,5 cm.

Tabelle 1.

Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient von Jenaer Glas 1565^{III}.

t_1/t_2	T_m	$\bar{\alpha} \cdot 10^6$
+ 99,4/+ 18,9	332,3	$+ 3{,}4_0$
+ 19,6/— 50,6	257,7	$2{,}6_6$
— 50,6/— 99,1	198,3	$2{,}3_7$
— 99,1/—139,8	153,7	$1{,}4_8$
—139,8/—185,2	110,7	$0{,}6_7$

Um mit möglichst wenig flüssigem H_2 auszukommen, beschränkten wir die Meßlänge auf 10 cm — mußten also leider unsere Kristallstäbe zum Teil kürzen — und tauchten gleichzeitig drei Apparate der eben beschriebenen Art (II) mit verschiedenen Probestäben in das Bad ein. Die drei Apparate waren in genau gleicher Höhe symmetrisch zu einer vertikalen Drehachse an einem Wandarm befestigt, wie das aus Fig. 1 wohl hinreichend klar zu sehen ist. Drehung um 120° brachte einen Apparat nach dem anderen mit seinen Teilungen in das Gesichtsfeld eines fest aufgestellten Mikroskops mit mikrometrisch verstellbaren Fäden. Das nötige Licht gab eine hinter dem Apparat aufgestellte hell beleuchtete Mattglasscheibe mit Blenden.

Das Vakuummantelgefäß mit flüssigem Wasserstoff erhielt einen 3 cm starken Filzdeckel mit drei Durchbohrungen für die Ausdehnungsapparate. Es wurde mittels eines Kurbeltisches möglichst hoch angehoben und stand außerdem auf einer Drehscheibe, deren Achse mit der oben genannten Drehachse zusammenfiel. Eine einfache Kupplung beider drehbaren Systeme sorgte dafür, daß bei der oben erwähnten Drehung um 120° das Vakuummantelgefäß mitgedreht wurde. Um den stationären

Temperaturzustand rasch herzustellen, und den oberen Teil der Ausdehnungsapparate vor einem Eisbeschlag zu schützen, waren drei die Rohre engumschließende Heizspulen unter der gemeinsamen Grundplatte (aus Metall mit Asbestumkleidung) angebracht (siehe Fig. 1).

Aus Sparsamkeitsgründen waren die Rohre und Stempel der Apparate II aus Jenaer Glas 59^{III} hergestellt. Dessen verhältnismäßig große Ausdehnung wurde dadurch eliminiert, daß das eine Rohr stets mit dem Bezugskörper, einem Rohr aus klarem geschmolzenem Quarz, gefüllt war. Die Probestäbe in den beiden anderen Rohren und der Bezugskörper wurden infolgedessen stets unter genau denselben Versuchsbedingungen (Füllhöhe des Bades usw.) gemessen. Das als Bezugskörper dienende Quarzrohr war in der aus Fig. 1 (linkes Rohr) zu ersehenden Weise ebenfalls mit Kupferendplatten versehen, so daß die Kupferkorrektion bei der Anordnung II ganz herausfiel.

3. Versuchsergebnisse: Die Ausdehnungsmessungen hatten zweierlei Ziel. Einmal sollten die Hauptausdehnungskoeffizienten $\alpha_{\parallel}$ und $\alpha_{\perp}$ der hexagonalen Zn- und Cd-Kristalle in möglichst weitem Temperaturbereich ermittelt werden. Zweitens sollten die Ausdehnungskoeffizienten α_{φ} beliebig orientierter Kristallstäbchen bestimmt und daraus mit Hilfe der Hauptausdehnungskoeffizienten die Winkel φ der Stabachse gegen die hexagonale Achse berechnet werden (vgl. I, 4). Um dieses zweiten Zwecks willen sind von einer großen Anzahl Stäbchen die Ausdehnungskoeffizienten gemessen worden, und zwar, was hier völlig genügt, meist nur in einem Temperaturintervall. Die Zahlen bieten kein selbständiges Interesse, nachdem die daraus abgeleiteten Winkel φ in den früheren Mitteilungen bereits angegeben und benutzt worden sind (z. B. I, Tab. 1; II, Tab. 4

Tabelle 2.

Mittlere lineare Ausdehnungskoeffizienten von Zinkkristallen.

Zn 61 ($\varphi = 3{,}6^0$)			Zn 56 ($\varphi = 81^0$)		
t_1/t_2	T_m	$\alpha \cdot 10^6$	t_1/t_2	T_m	$\alpha \cdot 10^6$
+ 99,6/+ 20,0	333,0	+ 63,7	+ 99,9/+ 20,0	333,1	$+15{,}3_1$
+ 20,0/— 67,3	249,5	64,6	+ 20,0/— 65,0	250,7	$+13{,}1_7$
+ 20,0/— 54,8	255,8	64,8	— 65,0/—137,3	172,0	$+10{,}6_2$
+ 20,0/— 77,6	244,4	64,1	—137,3/—183,1	113,0	$+ 6{,}4_9$
— 67,3/—116,1	181,5	64,9	—187,4/—252,8	53,1	$- 0{,}7_3$
— 77,6/—116,1	176,3	65,9			
—116,1/—190,4	119,9	64,5	+ 20 /—183,1	—	$+10{,}7_5$
—183,5/—252,8	55,0	52,3			
+ 20 /—190,4	—	64,6			

und 5). Wir beschränken uns daher im folgenden auf den ersten und hauptsächlichsten Zweck unserer Messungen, die Feststellung der funktionellen Abhängigkeit der $\alpha_\parallel$ und $\alpha_\perp$ von der Temperatur.

Da es uns gelungen war, Kristalle zu züchten, die ziemlich nahe parallel oder senkrecht zur hexagonalen Achse orientiert waren, so genügte

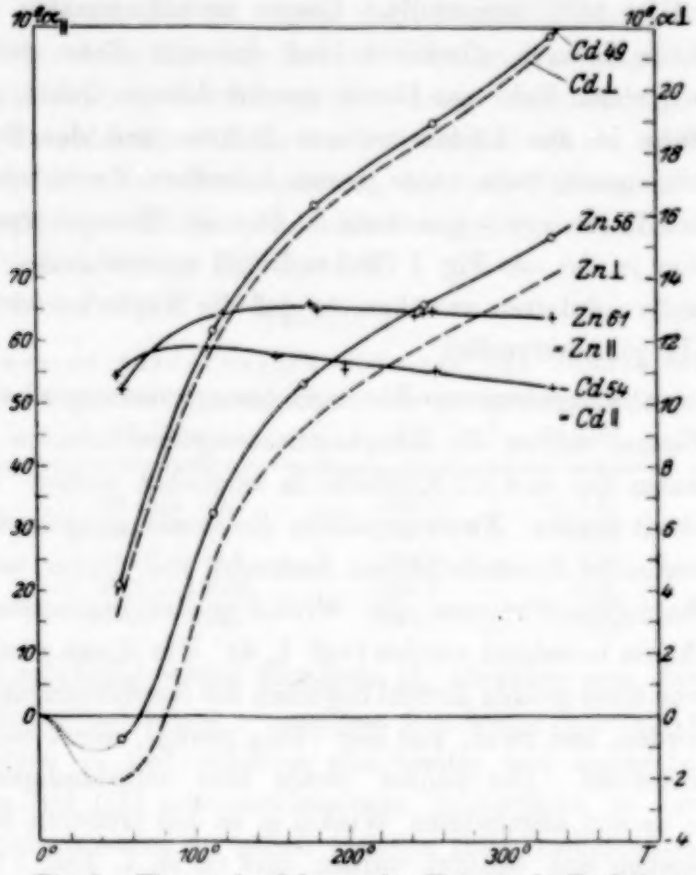


Fig. 2. Therm. Ausdehnungskoeffizient als Funktion der absoluten Temperatur.

es, diese bei verschiedenen Temperaturen zu messen und eine geringe Korrektur der erhaltenen Zahlen auf die Richtungen $\varphi = 90^0$ und $\varphi = 0$ nach den Formeln

$$\alpha_\perp = \alpha_\parallel - \frac{\alpha_\parallel - \alpha_\varphi}{\sin^2 \varphi}, \qquad \alpha_\parallel = \alpha_\perp + \frac{\alpha_\varphi - \alpha_\perp}{\cos^2 \varphi}$$

anzubringen, wobei auf den rechten Seiten für $\alpha_\parallel$ und $\alpha_\perp$ nur Näherungswerte eingesetzt zu werden brauchten.

Die Tabellen 2 und 3 geben für die Stäbchen Zn 61, Zn 56, Cd 54, Cd 49 (siehe I, Tab. 3 und II, Tab. 5) die unmittelbar beobachteten mittleren Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ für das Temperaturintervall t_1/t_2. In Fig. 2 sind diese Beobachtungen als Kreuze oder Kreise als Funktion

Tabelle 3.
Mittlere lineare Ausdehnungskoeffizienten von Cadmiumkristallen.

Cd 54 ($\varphi = 0^0$)			Cd 49 ($\varphi = 84^0$)		
t_1/t_2	T_m	$\bar{\alpha} \cdot 10^6$	t_1/t_2	T_m	$\bar{\alpha} \cdot 10^6$
+ 99,6/+ 20,0	333,0	+ 52,6	+ 99,5/+ 20,0	333,4	+ 21,7$_5$
+ 20,0/— 51,5	257,4	55,3	+ 20,0/— 52,2	257,1	18,9$_2$
— 51,7/— 97,3	198,7	55,6	— 52,2/—132,9	180,6	16,4$_2$
— 97,3/—140,2	154,4	57,8	—132,9/—185,8	113,8	12,2$_0$
—140,2/—188,7	108,7	58,9	—188,7/—252,8	52,5	4,2 [2])
—191,3/—252,8	51,2	54,5 [1])			

der absoluten Temperatur T_m eingetragen und durch ausgezogene Kurven verbunden. Zu beachten ist, daß für $\alpha_\parallel$ (Kreuze) ein sehr viel kleinerer Maßstab (links) gewählt worden ist, als für $\alpha_\perp$ (rechts). In der Nähe des absoluten Nullpunkts wird der Ausdehnungskoeffizient von Zn 56 etwa den durch das punktierte Linienstück angedeuteten Verlauf nehmen müssen, damit die T-Achse im Nullpunkt tangiert wird. Aus den Kurven wurden für die in Tab. 4 angegebenen Intervalle, bzw. mittleren Temperaturen T_m, die $\bar{\alpha}$ entnommen, auf die extremen Richtungen $\varphi = 0$ und $\varphi = 90^0$ umgerechnet und als $\alpha_\parallel$ und $\alpha_\perp$ in Tab. 4 und 5 eingetragen. Wir vernachlässigen hier und im folgenden den Unterschied zwischen den mittleren Ausdehnungskoeffizienten $\bar{\alpha}$ zwischen zwei Temperaturen und dem wahren Ausdehnungskoeffizienten α bei der mittleren Temperatur. Das ist natürlich an den stark gekrümmten Stellen der Kurven nicht ganz zulässig. Die endgültigen Hauptdilatationswerte sind in Fig. 2 für $Zn_\perp$ und $Cd_\perp$ durch gestrichelte Kurven dargestellt, während sie für $Zn_\parallel$ und $Cd_\parallel$ mit den ausgezogenen Kurven praktisch zusammenfallen.

Tabelle 4.
Ausdehnungskoeffizienten von Zink $\parallel$ und $\perp$ zur hexagonalen Achse. $\alpha_\parallel + 2\alpha_\perp$ stellt den Volumausdehnungskoeffizienten dar.

t_1/t_2	T_m	$\alpha_\parallel \cdot 10^6$		$\alpha_\perp \cdot 10^6$		$^1/_3(\alpha_\parallel + 2\alpha_\perp) \cdot 10^6$	
		beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.
+100/+ 20	333,2	+ 63,9	—	+ 14,1	—	+ 30,7	—
+ 20/— 20	273,2	64,3	+ 62,5	12,5	+ 12,0	29,7	+ 28,8
— 20/— 60	233,2	65,1	62,8	11,3	11,2	29,2	28,4
— 60/—100	193,2	65,4	63,2	10,1	10,1	28,5	27,8
—100/—140	153,2	65,6	63,7	8,3	8,4	27,4	26,8
—140/—180	113,2	64,4	63,9	+ 5,0	+ 5,0	24,8	24,6
—187/—253	53,2	52,5	51,2	— 2,1	— 3,9	16,1	14,5

[1]) Umgerechnet aus dem für Cd 53 ($\varphi = 14^0$) beobachteten $\bar{\alpha} = 51{,}6 \cdot 10^{-6}$.
[2]) An Cd 47 beobachtet, dessen Orientierung φ mit der von Cd 49 praktisch übereinstimmt.

Tabelle 5.

Ausdehnungskoeffizienten von Cadmium $\parallel$ und $\perp$ zur hexagonalen Achse. $\alpha_\parallel + 2\alpha_\perp$ stellt den Volumausdehnungskoeffizienten dar.

t_1/t_2	T_m	$\alpha_\parallel \cdot 10^6$		$\alpha_\perp \cdot 10^6$		$^1/_3(\alpha_\parallel + 2\alpha_\perp) \cdot 10^6$	
		beob.	berechn.	beob.	berechn.	beob.	berechn.
+100/+ 20	333,2	+ 52,6	—	+ 21,4	—	+ 31,8	—
+ 20/— 20	273,2	54,3	+ 57,8	19,1	+ 16,8	30,8	+ 30,5
— 20/— 60	233,2	55,4	57,9	17,8	16,4	30,3	30,2
— 60/—100	193,2	56,7	58,1	16,4	15,8	29,9	29,9
—100/—140	153,2	58,0	58,5	14,6	14,6	29,1	29,2
—140/—180	113,2	58,9	58,8	11,7	12,3	27,4	27,8
—187/—253	53,2	54,5	54,3	+ 3,6	+ 2,3	20,6	19,6

In Tab. 4 und 5 sind schließlich noch die Volumausdehnungskoeffizienten ($\times {}^1/_3$) aufgeführt. Sie haben die von Fizeaus Versuchen her bekannte Größe ($^1/_3 \beta_{Zn} = 29{,}2 \cdot 10^{-6}$; $^1/_3 \beta_{Cd} = 30{,}7 \cdot 10^{-6}$ bei 40° C)

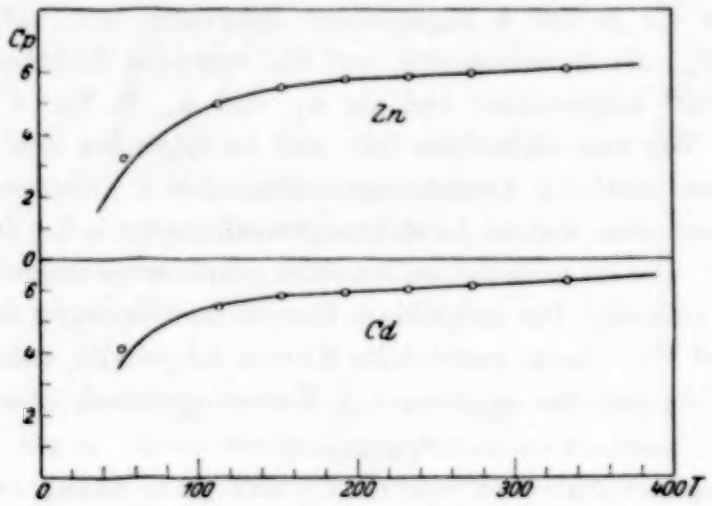


Fig. 3. Atomwärmekurven.

Die Ordinaten der Kreise sind proportional dem Volumausdehnungskoeffizienten.

und zeigen einen normalen Abfall mit sinkender Temperatur. Man erkennt das am besten, wenn man (siehe Fig. 3) zu den ausgezogenen Atomwärmekurven für C_p von Zn und Cd die durch Kreise markierten Punkte einträgt, deren Ordinaten dem Volumausdehnungskoeffizienten proportional sind. Bis herab zu $T = 100°$ besteht Proportionalität zwischen Atomwärme und Volumausdehnungskoeffizient, wie für reguläre einatomige Körper. Unterhalb 100° jedoch fällt die Atomwärme etwas rascher ab (siehe später).

Demgegenüber zeigen die Hauptdilatationen $\parallel$ und $\perp$ zur Achse ein sehr merkwürdiges Verhalten. In ihnen prägt sich die Anisotropie der hexagonalen Kristalle Zn und Cd noch viel stärker aus, als in den elastischen Eigenschaften (siehe I), besonders wenn man zu tiefen Temperaturen übergeht. Während der Ausdehnungskoeffizient $\parallel$ zur Achse seinen ungewöhnlich hohen Wert (Zn: $64 \cdot 10^{-6}$; Cd: $53 \cdot 10^{-6}$) bis zu recht tiefen Temperaturen nahezu beibehält, ja sogar noch bis zu einem flachen Maximum ansteigt und erst unterhalb 100^0 abs. rasch abfällt, sinkt der sehr viel kleinere Ausdehnungskoeffizient $\perp$ zur Achse (Zn: $14 \cdot 10^{-6}$; Cd: $21 \cdot 10^{-6}$) schon von höherer Temperatur an auffallend rasch zu Null ab und nimmt schließlich negative Werte an. Wir glauben, daß dieser Befund für Zn durch unsere Versuche sichergestellt ist, wenn auch der negative Ausdehnungskoeffizient dem absoluten Betrage nach sehr klein ist; und wir zweifeln nicht, daß der für Zn beobachtete Verlauf für Cd in tieferer Temperatur ebenfalls gefunden werden würde. Denn entsprechend den niedrigeren atomaren Eigenfrequenzen des Cd können die gleichen Erscheinungen bei ihm erst in tieferer Temperatur als bei Zn auftreten.

Theoretischer Teil.

4. Theorie der thermischen Ausdehnung hexagonaler Kristalle. Qualitativ lassen sich die beim Zn und Cd beobachteten Erscheinungen, die wohl für alle hexagonalen einatomigen Kristalle charakteristisch sind, aus der vorhandenen Theorie fester Körper ohne Aufstellung von Formeln verständlich machen, wenn man von den früher gefundenen elastischen Eigenschaften ausgeht. Deren charakteristische Merkmale waren: $\parallel$ zur hexagonalen Achse große elastische Dehnbarkeit, daher niedrige atomare Grenzfrequenzen oder charakteristische Temperaturen Θ, $\perp$ zur Achse kleine elastische Dehnbarkeit und hohe Θ. Denken wir uns einen Zn- oder Cd-Kristall vom absoluten Nullpunkt aus, wo alle atomaren Schwingungsfreiheitsgrade frei von Wärmeenergie sind, etwas erwärmt, so wird eine merkliche Energie zunächst nur auf die Schwingungen $\parallel$ zur hexagonalen Achse übertragen und erst bei weiterer Vermehrung allmählich auf andere Richtungen bis zu den Schwingungen $\perp$ zur Achse verteilt werden. Da nun die thermische Ausdehnung in irgend einer Richtung die Folge der Schwingungen in dieser Richtung ist, weil nach Debye infolge der Abweichung vom Hookeschen Gesetz durch die Schwingung eine Verlagerung des Schwingungsmittelpunktes eintreten muß, so werden bei beginnender Erwärmung

vom Nullpunkt aus die Schwingungen zunächst nur eine Ausdehnung $\parallel$ zur Achse bewirken, die relativ groß ist, weil in dieser Richtung die elastische Dehnbarkeit (s_{33}) groß ist. Mit dieser thermischen Ausdehnung ist aber eine elastische Querkontraktion $\perp$ zur Achse (nach Maßgabe der Konstante s_{13}) verbunden, die als negativer Ausdehnungskoeffizient in Erscheinung tritt, weil in dieser Richtung noch keine merklichen Wärmeschwingungen stattfinden. Bei weiterer Temperatursteigerung lagert sich nun über den bisher geschilderten Vorgang ein zweiter: die positive thermische Ausdehnung $\perp$ zur Achse, welche entsprechend der geringen elastischen Dehnbarkeit $\perp$ zur Achse (s_{11}) nur klein ist, aber doch die negative elastische Dehnung mehr und mehr kompensiert und schließlich das Vorzeichen umkehrt; und die elastische Querkontraktion $\parallel$ zur Achse (s_{13}), welche das Tempo des Anstiegs der $\alpha_{\parallel}$ verlangsamt und deren Maximum herbeiführt.

Der Verlauf der Kurven für $\alpha_{\parallel}$ und $\alpha_{\perp}$ bei tiefer Temperatur gibt also einen augenfälligen Beweis einmal für die bekannte Erscheinung der elastischen Querkontraktion bei Längsdehnung, vor allem aber für die Forderung der Quantentheorie, daß Oszillatoren höherer Frequenz erst bei höherer Temperatur Energie aufzunehmen beginnen, als Oszillatoren niederer Frequenz.

Wir kommen nun zur Formulierung der Theorie. Um einen Ausgangspunkt zu gewinnen, könnten wir uns auf die Formeln (340a), (346b), (347) und (350) in Borns Atomtheorie des festen Zustandes berufen. Doch glauben wir manchem Leser zu dienen, wenn wir im folgenden die Gleichungen (6) und (7) unter Ausschaltung des hier Überflüssigen auf andere Weise ableiten.

Die z-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems falle in die Richtung der hexagonalen Achse. Da diese Symmetrieachse ist, so sind die x- und y-Achsen gleichwertig. Es genügt daher, die Ausdehnung in Richtung der x- und z-Achse zu betrachten. Es seien l_x und l_z lineare Kristalldimensionen in der Richtung x und z, dann ist

$$\alpha_{\perp} = \alpha_x = \frac{1}{l_x}\left(\frac{\partial l_x}{\partial T}\right)_p; \qquad \alpha_{\parallel} = \alpha_z = \frac{1}{l_z}\left(\frac{\partial l_z}{\partial T}\right)_p.$$

Es bedeute v das Volumen, S die Entropie eines g-Atoms, dann ist[1])

$$v\alpha_x = -\left(\frac{\partial S}{\partial X_x}\right)_T; \qquad v\alpha_z = -\left(\frac{\partial S}{\partial Z_z}\right)_T, \tag{1}$$

[1]) W. Voigt, Kristallphysik, Gleichung (121), S. 191.

wenn X_x den Druck in Richtung x auf eine Fläche mit der Normale x bedeutet und Z_z die entsprechende Bedeutung hat. Beide seien positiv, wenn der Druck ins Innere des Kristalls gerichtet ist.

Indem wir uns auf das Gebiet tiefer Temperaturen beschränken, vernachlässigen wir den Unterschied der Atomwärmen C_p und C_v und setzen:

$$S = \int_0^T \frac{C_v}{T}\, dT,$$

also

$$v\alpha_x = -\int_0^T \left(\frac{\partial C_v}{\partial X_x}\right)\frac{dT}{T}; \qquad v\alpha_z = -\int_0^T \left(\frac{\partial C_v}{\partial Z_z}\right)\frac{dT}{T}. \tag{2}$$

Für C_v führen wir nach Born ein [siehe II, Gleichung (3)].

$$C_v = R\sum_{j=1}^{3}\int F\left(\frac{\Theta_j}{T}\right)\frac{d\Omega}{4\pi}, \tag{3}$$

wo F die bekannte Debye-Funktion für $C_v/3R$ ist und die Θ_j als Funktionen der Richtung im Raume durch II, Tab. 1 (Fall B) oder II, Fig. 2 gegeben sind. Aus (3) folgt:

$$\frac{\partial C_v}{\partial X_x} = R\sum_{j=1}^{3}\int F'\,\frac{1}{T}\,\frac{\partial \Theta_j}{\partial X_x}\,\frac{d\Omega}{4\pi},$$

wo F' die Ableitung von F nach dem Argument ist. Wir führen nun die Annahme ein, daß die Θ_j und ihre Ableitungen nach X_x und Z_z von T unabhängig seien, dann folgt

$$\frac{dF}{dT} = -\frac{\Theta_j}{T^2}F', \qquad \frac{F'}{T} = -\frac{T}{\Theta_j}\frac{dF}{dT}$$

und demnach

$$\frac{\partial C_v}{\partial X_x} = -R\sum_{j=1}^{3}\int \frac{T}{\Theta_j}\,\frac{\partial \Theta_j}{\partial X_x}\,\frac{dF}{dT}\,\frac{d\Omega}{4\pi}.$$

Dies in Gleichung (2) substituiert ergibt

$$v\alpha_x = R\sum_{j=1}^{3}\int \frac{d\Omega}{4\pi}\int_0^T \frac{1}{\Theta_j}\,\frac{\partial \Theta_j}{\partial X_x}\,\frac{dF}{dT}\,dT,$$

mithin

$$v\alpha_x = R\sum_{j=1}^{3}\int \frac{\partial \log \Theta_j}{\partial X_x}\,F\left(\frac{\Theta_j}{T}\right)\frac{d\Omega}{4\pi} \tag{4 a}$$

und eine entsprechende Gleichung für α_z

$$v\alpha_z = R\sum_{j=1}^{3}\int \frac{\partial \log \Theta_j}{\partial Z_z}\,F\left(\frac{\Theta_j}{T}\right)\frac{d\Omega}{4\pi}. \tag{4 b}$$

Die Druckänderung ∂X_x oder ∂Z_z hat eine Änderung der Längen l_x, l_y und l_z zur Folge. Daher ist

$$\frac{\partial \log \Theta_j}{\partial X_x} = \frac{\partial \log \Theta_j}{\partial \log l_x}\frac{\partial \log l_x}{\partial X_x} + \frac{\partial \log \Theta_j}{\partial \log l_y}\frac{\partial \log l_y}{\partial X_x} + \frac{\partial \log \Theta_j}{\partial \log l_z}\frac{\partial \log l_z}{\partial X_x}$$

und ebenso für Z_z. Nach Voigts Lehrbuch der Kristallphysik, § 280 setzen wir unter Einführung der Bedingungen des hexagonalen Systems (§ 374):

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta l_x}{l_x} &= s_{11} X_x + s_{12} Y_y + s_{13} Z_z \\ -\frac{\Delta l_y}{l_y} &= s_{12} X_x + s_{11} Y_y + s_{13} Z_z \\ -\frac{\Delta l_z}{l_z} &= s_{13} X_x + s_{13} Y_y + s_{33} Z_z, \end{aligned}$$

wo die s_{pq} die früher (I, Tab. 2) bestimmten Hauptelastizitätsmoduln sind, und ferner zur Abkürzung

$$-\frac{\partial \log \Theta_j}{\partial \log l_x} = \gamma_x; \qquad -\frac{\partial \log \Theta_j}{\partial \log l_y} = \gamma_y; \qquad -\frac{\partial \log \Theta_j}{\partial \log l_z} = \gamma_z, \quad (5)$$

wo $\gamma_x = \gamma_y$ und γ_z kleine positive Zahlen sind, die jedoch sowohl für longitudinale und transversale Wellen ($j = 1, 2, 3$) als auch für verschiedene Wellenrichtungen verschieden sein können. Hiermit wird

$$\begin{aligned} \frac{\partial \log \Theta_j}{\partial X_x} &= \gamma_x (s_{11} + s_{12}) + \gamma_z s_{13}, \\ \frac{\partial \log \Theta_j}{\partial Z_z} &= 2\gamma_x s_{13} + \gamma_z s_{33}. \end{aligned}$$

Dies in Gleichung (4a) und (4b) eingesetzt gibt

$$\left.\begin{aligned} \alpha_x &= (s_{11} + s_{12}) q_x + s_{13} q_z \\ \alpha_z &= 2 s_{13} q_x + s_{33} q_z, \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

wo

$$\left.\begin{aligned} q_x &= \frac{R}{v} \sum_{j=1}^{3} \int \gamma_x F\left(\frac{\Theta_j}{T}\right) \frac{d\Omega}{4\pi} \\ q_z &= \frac{R}{v} \sum_{j=1}^{3} \int \gamma_z F\left(\frac{\Theta_j}{T}\right) \frac{d\Omega}{4\pi} \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

die sogenannten thermischen Druckkoeffizienten in den Richtungen $\perp$ und $\parallel$ zur Achse sind.

Wenn die γ unabhängig vom Schwingungstyp und von der Schwingungsrichtung wären, so träten sie als konstante Faktoren vor die $\sum$ in Gleichung (7). Infolgedessen müßten mit Rücksicht auf

Gleichung (3) sowohl α_x wie α_z, und daher auch der Volumausdehnungskoeffizient in derselben Weise wie C_v sich mit der Temperatur ändern. Da dies nicht der Fall ist, müssen wir schließen, daß γ vom Schwingungstyp oder von der Schwingungsrichtung oder auch von beiden gleichzeitig abhängt. Damit wird freilich das Problem äußerst verwickelt. Es zeigt sich aber, daß man unter großen Vereinfachungen bereits Ausdrücke für die q gewinnt, welche den Beobachtungen in weitgehendem Maße gerecht werden.

Zunächst wollen wir, wie Debye in seiner Theorie der spezifischen Wärme, den Unterschied zwischen longitudinalen und transversalen Schwingungen fallen lassen und für jede räumliche Richtung mit einem Mittelwert von Θ und γ rechnen. Statt des $\sum$ tritt dann der Faktor 3 zu R. Ferner machen wir die plausible Annahme, daß eine lineare Dilatation $\parallel z$ die Frequenzen der Schwingungen $\parallel z$ stärker beeinflußt als die $\perp z$, und ebenso eine lineare Dilatation $\parallel x$ die Frequenzen der Schwingungen $\parallel x$ stärker als die $\perp x$. Das heißt: γ_z hat ein Maximum in der Richtung der hexagonalen Achse, γ_x ein Maximum senkrecht dazu. Daher gehen in die Raumintegrale von q_x und q_z [Gleichung (7)] die F-Werte, welche den verschiedenen räumlichen Richtungen zukommen, mit verschiedenem Gewicht ein, und zwar haben in q_x die großen Θ-Werte $\perp$ zur Achse (siehe II, Tab. 1, Fall B, $\varphi = 90^0$), in q_z die kleinen Θ-Werte $\parallel$ zur Achse ($\varphi = 0^0$) das größte Gewicht. Wenn wir also nunmehr zur Vereinfachung noch das Raumintegral über $F(\Theta/T)$ durch eine einfache Debye-Funktion mit einem mittleren $\bar{\Theta}$ zu ersetzen versuchen, so müssen wir in q_x ein $\bar{\Theta}_x$ einführen, welches den Θ für $\varphi = 90^0$, in q_z ein $\bar{\Theta}_z$, welches den Θ für $\varphi = 0^0$ näher liegt. Es muß also sein:

$$\bar{\Theta}_x > \bar{\Theta}_z.$$

Entsprechend führen wir Mittelwerte $\bar{\gamma}_x$ und $\bar{\gamma}_z$ ein, und erhalten damit

$$q_x = \frac{3R}{v}\bar{\gamma}_x F\left(\frac{\bar{\Theta}_x}{T}\right), \qquad q_z = \frac{3R}{v}\bar{\gamma}_z F\left(\frac{\bar{\Theta}_z}{T}\right). \tag{8}$$

Die thermischen Druckkoeffizienten sollen sich also durch einfache Debye-Funktionen darstellen lassen, derart, daß q_z vom Werte 0 für $T = 0$ aus rascher mit der Temperatur ansteigt als q_x.

Setzen wir die Ausdrücke (8) in (6) ein, so erkennen wir, daß sich die thermische Ausdehnung der hexagonalen Kristalle mittels der Hauptelastizitätsmoduln s_{pq} und der vier Konstanten $\bar{\gamma}_x$, $\bar{\gamma}_y$, $\bar{\Theta}_x$, $\bar{\Theta}_y$ mit dem Grade der Annäherung darstellen lassen müßte, mit welchem die von

uns eingeführten Annahmen und Vereinfachungen zulässig sind. Es wird sich gleich zeigen, daß dieser Grad ziemlich hoch ist.

5. Vergleich zwischen Theorie und Experiment. In den Spalten „berechnet" der Tabellen 4 und 5 und in den Figuren 4 und 5 ist das Ergebnis der Berechnung nach den Formeln (6) und (8) (ausgezogene Kurven) mit den Beobachtungen (gestrichelte Kurven, kopiert nach den gestrichelten Kurven der Fig. 2, die nota bene vor Kenntnis des Verlaufs der theoretischen Kurven gezeichnet waren) zusammen-

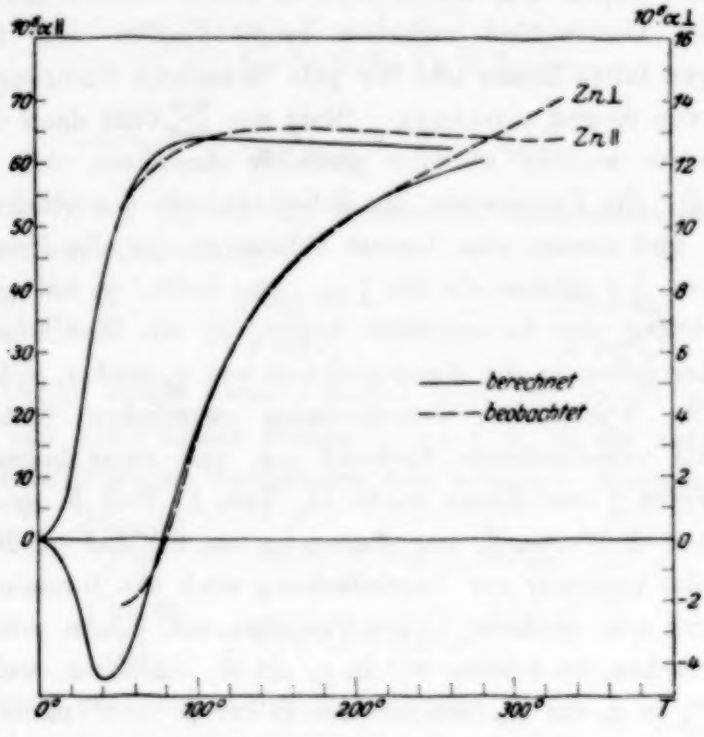


Fig. 4. Hauptausdehnungskoeffizienten von Zink ∥ und ⊥ zur hexagonalen Achse.

gestellt. Dabei sind für die Hauptelastizitätsmoduln die früher für 20° C beobachteten und in I, Tab. 2 angegebenen Werte eingesetzt[1]), für R und v die bekannten Werte, während die $\overline{\gamma}$ und $\overline{\Theta}$ den Beobachtungen angepaßt worden sind, wobei das Hauptgewicht auf die Übereinstimmung in tiefer Temperatur gelegt wurde. Es sind demnach benutzt

für Zink: $R = 8{,}313 \cdot 10^7$; $v = 9{,}2$; $s_{11} + s_{12} = +\,7{,}5 \cdot 10^{-13}$;
$s_{13} = -\,6{,}05 \cdot 10^{-13}$; $s_{33} = +\,28{,}2 \cdot 10^{-13}$;
$\overline{\gamma}_x = 2{,}04$; $\overline{\gamma}_z = 1{,}68$; $\overline{\Theta}_x = 320$; $\overline{\Theta}_z = 200$;

[1]) Durch die oben eingeführte Annahme, daß $\partial \log \Theta / \partial X_x$ oder die Produkte aus den γ und s von der Temperatur unabhängig seien, wird eine Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten der s (vgl. II, S. 259) vermieden.

für Cadmium: $v = 13{,}0$; $s_{11} + s_{12} = +\,10{,}8 \cdot 10^{-13}$;
$s_{13} = -\,9{,}3 \cdot 10^{-13}$; $s_{33} = +\,35{,}5 \cdot 10^{-13}$;
$\bar{\gamma}_x = 2{,}9$; $\bar{\gamma}_z = 2{,}36$; $\bar{\Theta}_x = 214$; $\bar{\Theta}_z = 160$.

Es zeigt sich, daß in der Tat $\bar{\Theta}_x > \bar{\Theta}_z$ ist und daß die Werte der $\bar{\Theta}$ in das System der Θ_j in II, Tab. 1, Fall *B* hineinpassen. Freilich sind sie etwas höher als man erwarten würde, wenn die longitudinalen und transversalen Wellen gleichberechtigt wären. Es scheinen demnach

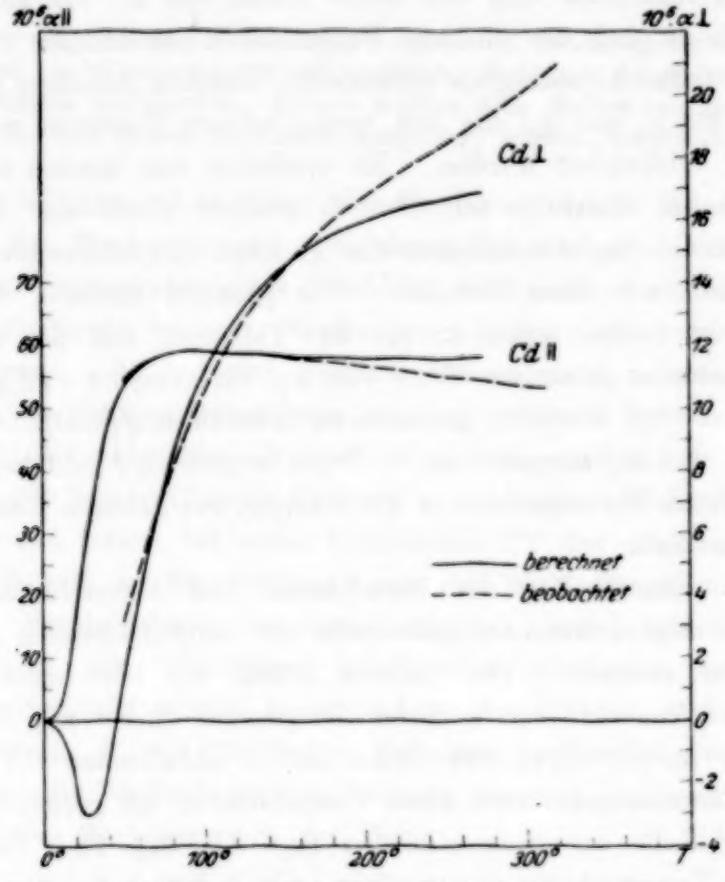


Fig. 5. Hauptausdehnungskoeffizienten von Cadmium ∥ und ⊥ zur Achse.

durch eine lineare Dilatation die longitudinalen Schwingungen stärker beeinflußt zu werden, als die transversalen, so daß $\gamma_{\text{long}} > \gamma_{\text{transv}}$ wäre. Doch möchten wir das nicht für sicher halten. Denn die für reguläre Kristalle gefundene Proportionalität zwischen Ausdehnungskoeffizient und spezifischer Wärme spricht dagegen. Die $\bar{\gamma}$-Werte haben dieselbe Größenordnung wie die für reguläre Kristalle gefundenen [1])

$$\gamma = -\,d \log \Theta / d \log v.$$

[1]) E. Grüneisen, Ann. d. Phys. (4) **39**, 273, 1912.

Auffallend ist, daß für Zn und Cd

$$\frac{(\bar{\gamma}_x)_{Zn}}{(\bar{\gamma}_x)_{Cd}} = \frac{(\bar{\gamma}_z)_{Zn}}{(\bar{\gamma}_z)_{Cd}} = \frac{v_{Zn}}{v_{Cd}}.$$

Was die Wiedergabe der Beobachtungen durch die Theorie anbetrifft, so ist es überraschend, wie elegant die beiden auffallendsten Merkmale der thermischen Ausdehnung $\parallel$ und $\perp$ zur hexagonalen Achse dargestellt werden, das Ansteigen von $\alpha_\parallel$ nach tiefen Temperaturen hin bis zu einem Maximum und der steile Abfall von $\alpha_\perp$ bis zu negativen Werten. Beide sind die einfache Folge des Unterschiedes der $\bar{\Theta}_x$ und $\bar{\Theta}_z$ und des dadurch bedingten verschieden raschen Anstiegs der Debye-Funktionen für q_x und q_z, die mit verschiedenen Faktoren multipliziert voneinander subtrahiert werden. Es erscheint uns danach sicher, daß alle hexagonalen Kristalle mit ähnlich starker elastischer Anisotropie wie Zn und Cd im wesentlichen die gleichen Ausdehnungsverhältnisse zeigen müssen, wie diese Metalle. Wir glauben deshalb, daß Backhurst[1]) recht hatte, wenn er aus der Tatsache, daß der aus seinen Röntgenaufnahmen gefundene Wert von $\alpha_\parallel$ für Graphit viel größer war als die sonst für Graphit gefundenen Ausdehnungskoeffizienten, den Schluß zog, daß $\alpha_\perp$ negativ sei. Denn wegen der höheren Θ-Werte muß der Bereich des negativen α für Graphit bei höheren Temperaturen liegen als für Zink.

Daß in Einzelheiten die berechneten und beobachteten Kurven Unterschiede zeigen, kann in Anbetracht der vereinfachenden Annahmen nicht Wunder nehmen. Der steilere Abfall der berechneten Kurven gegenüber den beobachteten in tiefer Temperatur dürfte mit dem Ersatz der Integrale in (7) durch die steiler mit T abfallenden F-Funktionen in (8) zusammenhängen, denn diese Vereinfachung ist gerade im Gebiet des steilen Abfalls am bedenklichsten (vgl. II, Fig. 1). Die Theorie nach höheren Temperaturen zu erweitern, wie es früher bei den regulären Metallen geschehen ist, schien uns nicht lohnend zu sein.

[1]) J. Backhurst, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 340, 1923.

Über ein Mikropyrometer mit spektraler Zerlegung und die optisch beobachteten Schmelzpunkte einiger Platinmetalle.

Von **F. Henning** und **W. Heuse.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 23. September 1924.)

Nach einigen allgemeinen Betrachtungen über die Strahlungseigenschaften von Metallen wird ein Mikropyrometer mit spektraler Zerlegung nebst dem zugehörigen Eichungsverfahren beschrieben. Ferner werden eine Reihe von Beobachtungen, die mit diesem Instrument ausgeführt wurden, mitgeteilt.

§ 1. Allgemeines über die Eichung eines Spektralpyrometers. Bei Beobachtungen mit einem Spektralpyrometer muß man die schwarze Temperatur eines Strahlers als Funktion der Stromstärke i der Pyrometerlampe bei jeder Wellenlänge λ des sichtbaren Gebietes ermitteln können. Es hat sich gezeigt, daß es nicht notwendig ist, aus diesem Grunde die Pyrometerlampe bei einer größeren Anzahl von Wellenlängen vor dem schwarzen Körper zu eichen, sondern es genügt, wie schon früher[1]) bemerkt, diese Eichung nur bei einer Wellenlänge λ vorzunehmen, und ferner bei einer Temperatur T^* des schwarzen Körpers die Abhängigkeit der Stromstärke i von der Wellenlänge zu beobachten.

Diese Vereinfachung ist immer möglich, wenn für die schwarze Temperatur S'_λ des Glühfadens im Bereich sichtbarer Strahlung eine Funktion aufgestellt werden kann, bei der die Glieder, welche die absolute Temperatur T' des Glühfadens enthalten, vollständig von den Gliedern, welche die Wellenlänge λ enthalten, getrennt werden können, d. h. wenn also eine Beziehung von der Form

$$\frac{1}{S'_\lambda} = \varphi(T') + \psi(\lambda) \tag{1}$$

gilt.

Für Platin und Wolfram hat sich gezeigt, wie in einem späteren Abschnitt (§ 4) dargelegt wird, daß man für diese Metalle innerhalb der zurzeit erreichbaren Versuchsgenauigkeit $\psi(\lambda) = K \cdot \lambda$ setzen darf, falls K eine für das Metall spezifische, aber von Wellenlänge und Temperatur (bei Wolfram, soweit diese für die Glühfäden in Betracht kommt) unabhängige Konstante bedeutet.

[1]) F. Henning, ZS. f. Instrkde. **30**, 66, 1910.

Für die folgenden Betrachtungen soll dementsprechend

$$\frac{1}{S'_\lambda} = \varphi(T') + K \cdot \lambda \tag{1a}$$

gesetzt werden.

Aus dem Kirchhoffschen und dem Wienschen Strahlungsgesetz folgt, wenn man das Absorptionsvermögen des Metalles mit A und die bekannte Strahlungskonstante, deren Wert 14300 μ. Grad ist, mit c bezeichnet,

$$\frac{1}{S'_\lambda} = \frac{1}{T'} - \frac{\lambda}{c} \ln A.$$

Gleichung (1) ist also stets erfüllt, wenn das Absorptionsvermögen des Metalles unabhängig von der Temperatur ist. Gleichung (1a) fordert die Erfüllung der weiteren Bedingung, daß innerhalb des sichtbaren Gebietes $\ln A = -cK - \frac{ck}{\lambda}$ gesetzt werden darf, wenn k eine neue Konstante bezeichnet. Es ist dann $\varphi(T') = k + \frac{1}{T'}$. Bei Metallen geringer Selektivität kann man das Absorptionsvermögen bei gegebener Temperatur innerhalb des sichtbaren Gebietes mit genügender Genauigkeit in der geforderten Weise darstellen. Aber auch die Unabhängigkeit des Absorptionsvermögens von der Temperatur dürfte für Platin und für Wolfram innerhalb der hier betrachteten Temperaturgrenzen als genügend erfüllt gelten. Gleichung (1a) steht also im Einklang mit den über die Strahlung der Metalle bisher bekannten Tatsachen.

Zur Eichung der Pyrometerlampe bei einer bestimmten Wellenlänge λ wird die Helligkeit des Glühfadens bei dieser Wellenlänge so eingestellt, daß der Faden auf dem Hintergrund eines schwarzen Körpers der Temperatur T^*, der vom Glühfaden durch mehrere Glasflächen von der Durchlässigkeit D getrennt ist, verschwindet.

Im Falle des optischen Gleichgewichts ist

$$\frac{1}{T^*} = \frac{1}{S'_\lambda} + \frac{\lambda}{c} \ln D, \tag{2}$$

oder nach Gleichung (1a)

$$\frac{1}{T^*} = \varphi(T') + \lambda\left(K + \frac{\ln D}{c}\right). \tag{2a}$$

Da $\varphi(T')$ eine Funktion der Temperatur des Glühfadens ist, so ist sie auch als Funktion der durch den Glühfaden fließenden Stromstärke i darstellbar.

Hat die Eichung bei der Wellenlänge λ_0 stattgefunden und ist bei dieser Wellenlänge die Abhängigkeit der Größe $1/T^*$ von der Stromstärke i durch die Beziehung

$$\frac{1}{T^*} = f(i) \tag{3}$$

gegeben, so ist

$$f(i) = \varphi(T') + \lambda_0\left(K + \frac{\ln D}{c}\right) \tag{4}$$

zu setzen und ferner, da $\varphi(T')$ nach Voraussetzung unabhängig von λ ist, nach Subtraktion dieser Gleichung von Gleichung (2a)

$$\frac{1}{T^*} = f(i) + (\lambda - \lambda_0)\left(K + \frac{\ln D}{c}\right) = f(i) + (\lambda - \lambda_0) \cdot K'. \tag{5}$$

Die von Temperatur und Wellenlänge unabhängige Größe

$$K' = K + \frac{\ln D}{c} \tag{6}$$

findet man experimentell, wenn man bei irgend einer konstanten Temperatur T^* des schwarzen Körpers die Stromstärke i, welche zur Herstellung des optischen Gleichgewichts nötig ist, in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ ermittelt. Man gewinnt dann K' aus der Beziehung

$$f(i) = B - \lambda K',$$

wenn B eine von der Wellenlänge unabhängige Größe bezeichnet. Bei konstanter Temperatur des schwarzen Körpers ist also

$$f(i_1) - f(i_2) = K'(\lambda_2 - \lambda_1) \tag{7}$$

oder

$$K' = K + \frac{\ln D}{c} = \frac{f(i_1) - f(i_2)}{\lambda_2 - \lambda_1}.$$

Es sind somit die zur spektralen Eichung einer Pyrometerlampe gemäß Gleichung (5) nötigen Größen bestimmbar.

§ 2. Theoretische Beziehung zwischen schwarzer Temperatur und Farbtemperatur. Bei Gültigkeit der Gleichung (1a) ist die schwarze Temperatur in nahe Beziehung zur sogenannten Farbtemperatur des Strahlers zu bringen. Unter der Farbtemperatur eines Strahlers versteht man diejenige Temperatur, bei der ein schwarzer Körper dieselbe Energieverteilung im Bereich sichtbarer Wellenlängen besitzt wie der Strahler. Sind λ_1 und λ_2 zwei beliebige Wellenlängen des sichtbaren

Gebietes, ferner S_1 und S_2 die ihnen zugehörigen absoluten schwarzen Temperaturen, so ist die Farbtemperatur $\mathfrak{T}$ definiert durch die Beziehung

$$\frac{\lambda_1^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda_1 S_1}}}{\lambda_2^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda_2 S_2}}} = \frac{\lambda_1^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda_1 \mathfrak{T}}}}{\lambda_2^{-5} e^{-\frac{c}{\lambda_2 \mathfrak{T}}}},$$

aus der folgt, daß $\frac{1}{\lambda_1}\left(\frac{1}{S_1} - \frac{1}{\mathfrak{T}}\right) = \frac{1}{\lambda_2}\left(\frac{1}{S_2} - \frac{1}{\mathfrak{T}}\right) = K$ oder

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{\mathfrak{T}} + K \cdot \lambda \tag{8}$$

ist, wenn K eine von λ unabhängige Konstante bezeichnet. Also besitzen nur diejenigen Strahler eine Farbtemperatur $\mathfrak{T}$, bei denen die schwarze Temperatur durch eine Gleichung dieser mit Gleichung (1a) übereinstimmenden Form dargestellt werden kann.

§ 3. Das Spektralpyrometer. Das Instrument ist in Fig. 1 im Grundriß dargestellt. Mit Hilfe der Linsen L_6 und L_7, die beide eine

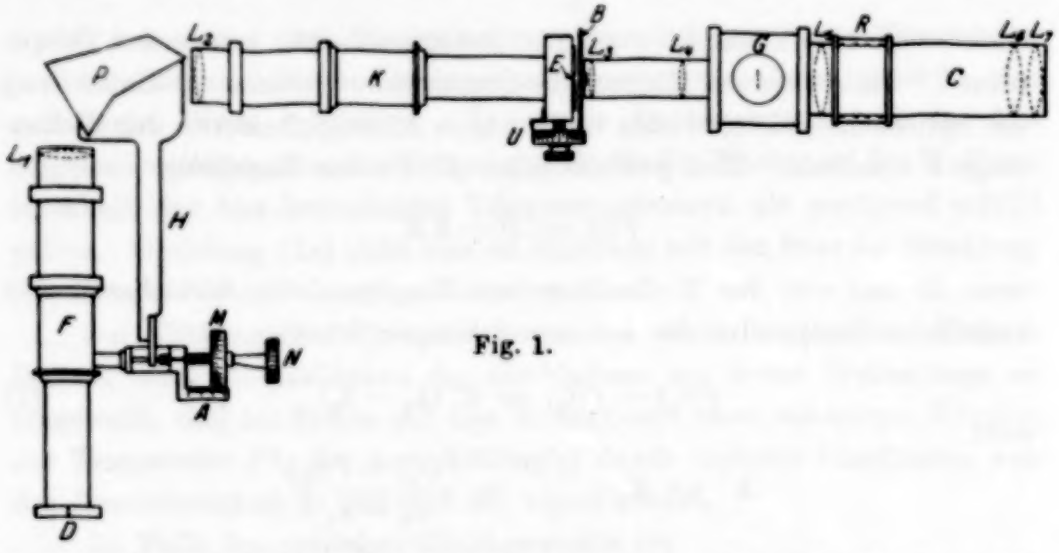


Fig. 1.

Brennweite von 150 mm haben, wird von einem glühenden Körper, der 9 cm vor der Linse L_7 steht, ein scharfes Bild in etwa vierfacher Vergrößerung in der Ebene der Pyrometerlampe G entworfen. Bei Beobachtung von glühenden Körpern, die aus größeren Entfernungen betrachtet werden müssen, wird die Linse L_7 durch eine solche mit geringerer Brennweite ersetzt. Ein Austausch der Linsen ist ohne Einfluß auf die Eichung des Pyrometers, solange die Zahl der reflektierenden Flächen und die Glassorte der Linsen unverändert bleibt. Die zwischen G und L_6 befindliche Linse L_5 ($f = 300$ mm) bezweckt eine Vergrößerung des Gesichts-

feldes. In die Nuten bei R können Schwächungsgläser eingeführt werden. Es ist wesentlich, daß die Schwächungsgläser möglichst weit von dem glühenden Körper entfernt sind, da ihre Durchlässigkeit von ihrer Temperatur abhängt. Sie wächst bei jedem der von uns verwendeten Rauchgläser um 7 Proz. bei einer Temperaturerhöhung von 100°.

Von der Lampe G und dem glühenden Körper wird durch den Linsensatz $L_3 L_4$ ($f = 100$ mm bzw. $f = 45$ mm) ein Bild am Ort der Linse L_2 erzeugt.

Die wirksame Blende, die von dem betrachteten Strahlenbündel gänzlich ausgefüllt sein muß, ist der Spalt E. Im vorliegenden Falle war eine Höhe des Spaltes von 1 mm, eine Breite von 0,3 mm zulässig. Die Höhe wird durch eine Revolverblende B begrenzt, die um eine horizontale, oberhalb der Zeichenebene liegende Achse drehbar ist. Die Breite wird durch bilateral verschiebbare Spaltbacken bestimmt, zu deren Bewegung die Trommel U dient.

Das Kollimatorrohr K und das Fernrohr F sind im rechten Winkel fest zueinander montiert. Das total reflektierende Abbesche Flintglasprisma P ist auf einer um eine vertikale Achse drehbaren Platte befestigt. Die Drehung erfolgt durch die Mikrometerschraube N, die am Hebelarm H angreift. Die Einstellung des Prismas ist gegeben durch die Ablesung an der Skale A und der Trommel M. Das Fernrohr ist mit einem Okularspalt D versehen, der sich bilateral bis zu 2 mm öffnen läßt. Bei allen Messungen wurde die Breite 0,7 mm eingestellt, die in bezug auf Helligkeit und Farbenreinheit das Optimum darstellte.

Die Linsen L_1 und L_2 ($f = 220$ mm) sind so eingerichtet, daß der Spalt E in der Ebene von D scharf abgebildet und das Prisma P von parallelen Lichtbündeln durchsetzt wird. Dient zur Beleuchtung des Spaltes E nicht monochromatisches Licht, so entsteht in der Ebene von D ein Farbenband, von dem nur ein schmaler Spektralbereich durch den Spalt hindurchgelangt.

Das am Ort der Linse L_2 erzeugte Bild des Strahlers und der Glühlampe wird von dem durch den Spalt D blickenden Beobachter durch die Linse L_1 wie durch eine Lupe betrachtet und erscheint ihm scharf und monochromatisch.

Wie oben bereits erwähnt, muß die wirksame Blende des Instrumentes E durch das von dem glühenden Körper kommende Strahlenbündel gänzlich ausgefüllt sein. Die Erfüllung dieser Bedingung wird besonders im Falle starker Vergrößerung dadurch erschwert, daß das Bündel durch die Glashülle der Glühlampe G merklich abgelenkt wird. Um trotzdem

ein Bündel, welches zentral in das Pyrometerrohr C eingetreten ist und die Spitze des Glühlampenfadens passiert hat, so durch die wirksame Blende führen zu können, daß diese bei der für die gewünschte Helligkeit ausreichenden Größe voll ausgefüllt wird, ist das Rohr C mit Hilfe von vier Stellschrauben im Raume vor E justierbar.

Die Prismeneinstellung in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge wurde durch ein Helium- und Quecksilberspektrum bestimmt. Blickt man durch den Spalt D und dreht gleichzeitig die Trommel M, so erscheint die Geisslersche Röhre in einer bestimmten Farbe, erreicht ein Maximum der Helligkeit und klingt wieder zu völliger Dunkelheit ab. Die Stellung der Trommel M, welche man beim Helligkeitsmaximum abliest, wird der Wellenlänge der betreffenden Spektrallinie zugeordnet. Die Stellung maximaler Helligkeit ist von der Breite der Spalte E und D nicht abhängig. Hieraus ist zu folgern, daß die Spalte genügend genau bilateral verschiebbar und die pyrometrischen Messungen unabhängig von der Spaltbreite sind, wenn die Helligkeit des Strahlers in dem von dem Spalt hindurchgelassenen Spektralbereich mit genügender Genauigkeit linear von der Wellenlänge abhängt.

In Bestätigung dieser Folgerung wurde festgestellt, daß eine Verkleinerung des Okularspaltes von 0,7 auf 0,35 mm bei der Messung der Temperaturen 2300 und 2775° abs. ohne merklichen Einfluß war. Bei der Normalstellung der Spalte gelangt (rotes) Licht von $\lambda \pm 6\,\mathrm{m}\mu$ ins Auge. Hierbei ist jedoch zu bemerken, daß nur die Wellenlängen in unmittelbarer Nachbarschaft von λ wesentlich zur Helligkeit beitragen. Wir schätzen daher die Genauigkeit der Wellenlängenbestimmung auf $\pm 1\,\mathrm{m}\mu$.

§ 4. Praktische Durchführung der Eichung. Um eine Pyrometerlampe zu eichen, ist gemäß Gleichung (5) sowohl die Funktion $f(i)$ als auch die Größe K' zu bestimmen. Es empfiehlt sich, zunächst eine „relative Eichung“ vorzunehmen, bei der eine additive Konstante der Funktion $f(i)$ unbestimmt bleibt und dann für die „absolute Eichung“ diese Konstante mit Hilfe eines optischen Fixpunktes zu ermitteln. Bei dieser relativen Eichung wurde eine Tantalbandlampe benutzt, die auf konstanter Helligkeit gehalten wurde. Ihre Strahlungsintensität wurde bei verschiedenen Wellenlängen erstens direkt und zweitens unter Zwischenschaltung von Lichtschwächungen verschiedener Durchlässigkeit (rotierender Sektor mit verstellbarer Öffnung) mit dem Pyrometer beobachtet. Bezeichnet man die schwarzen Temperaturen zweier Strahlungen bei der beliebigen Wellenlänge λ mit S bzw. S_0 und das zugehörige Helligkeits-

verhältnis mit H/H_0, wobei H_0 eine zunächst beliebig angenommene Vergleichshelligkeit bedeutet, so ist

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} - 2{,}303\,\frac{\lambda}{c}\cdot\log\frac{H}{H_0}$$

oder nach Gleichung (5), da T^* durch S ersetzt werden darf,

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} - 2{,}303\,\frac{\lambda}{c}\log\frac{H}{H_0} = f(i) + (\lambda - \lambda_0)K'. \qquad (9)$$

Stellt man die Größe $2{,}303\,\frac{\lambda}{c}\log\frac{H}{H_0}$ als Funktion der Stromstärke i der Pyrometerlampe dar, so zeigt sich, daß man

$$2{,}303\cdot\frac{\lambda}{c}\log\frac{H}{H_0} = g(i) \qquad (9\,a)$$

setzen darf, wobei die Funktion $g(i)$ unabhängig von der Wellenlänge λ ist, wenn man das Helligkeitsverhältnis H/H_0 bei einer bestimmten Stromstärke $i = i_0$ für alle Wellenlängen mit 1 bezeichnet. Bei den Pyrometerlampen 249 und 280, die sich nicht merklich unterschieden, wurde unter Annahme des Wertes $i_0 = 0{,}245$ Amp. die Funktion $g(i)$ bei verschiedener Stromstärke beobachtet, wovon hier folgender Auszug gegeben sei:

Relative Eichung der Pyrometerlampen 249 und 280.

i Amp.	$g(i)$ bei $\lambda =$				Mittel	
	0,573 μ	0,601 μ	0,634 μ	0,659 μ	beob.	ber.
0,235	$-0{,}0_4205$	$-0{,}0_4206$	$-0{,}0_4209$	$-0{,}0_4204$	$-0{,}0_4206$	$-0{,}0_4206$
0,245	$\pm 0{,}0000$	$\pm 0{,}0000$	$\pm 0{,}0000$	$\pm 0{,}0000$	$\pm 0{,}0000$	$\pm 0{,}0_4001$
0,255	$+0{,}0_4187$	$+0{,}0_4186$	$+0{,}0_4189$	$+0{,}0_4188$	$+0{,}0_4187$	$+0{,}0_4188$
0,265	359	358	362	365	361	$+0{,}0_4360$
0,285	658	654	656	656	656	$+0{,}0_4656$

Die Berechnung einer empirischen Formel ergab

$$10^7\,.\,g(i) = -9721 + 59\,668\,i - 81\,600\,i^2. \qquad (10)$$

Nach Gleichung (9) und (9a) ist

$$g(i) = -f(i) - (\lambda - \lambda_0)K' + \frac{1}{S_0}. \qquad (11)$$

Da bei allen Spektralfarben für $f(i)$ gemäß Definition nach Gleichung (3) dieselbe Funktion gesetzt werden muß, und da nach Gleichung (2a) und (6) $\frac{1}{S_0} - \lambda K'$ nur eine Funktion der Temperatur des Glühfadens ist, so folgt

in Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis in der Tat, daß bei gegebener Stromstärke $g(i)$ unabhängig von λ sein muß.

Um nun aber aus der Funktion $g(i)$ die gesuchte [vgl. Gleichung (5)] Funktion $f(i)$ abzuleiten, ist es notwendig, die bei gegebener Wellenlänge nicht mehr von der Temperatur abhängige Größe

$$(\lambda - \lambda_0) K' - \frac{1}{S_0}$$

zu bestimmen. Zur Ermittlung dieser Konstanten ist die von der Wellenlänge abhängige Stromstärke i_f der Glühlampe zu beobachten, wenn das Pyrometer auf einen beliebigen Strahler der bekannten schwarzen Temperatur S_f eingestellt wird. Nach Gleichung (9) und (9a) erhält man dann

$$\frac{1}{S_f} = \frac{1}{S_0} - g(i_f) \tag{12}$$

und nach Einführung in Gleichung (11)

$$f(i) = \frac{1}{S_f} + g(i_f) - g(i) - (\lambda - \lambda_0) K' \tag{13}$$

oder, wenn man die zunächst beliebige Wellenlänge λ mit λ_0 bezeichnet:

$$f(i) = \frac{1}{S_f} + g(i_f) - g(i). \tag{14}$$

Die schwarze Temperatur S_f kann man dadurch gewinnen, daß man einen schwarzen Körper auf eine bekannte Temperatur heizt. Um von den Angaben eines Thermoelementes unabhängig zu sein, empfiehlt es sich, hierfür den Goldschmelzpunkt $S_f = 1336^0$ abs. zu wählen.

Zwei bei dieser Temperatur durchgeführte Beobachtungsreihen ergaben folgende Werte:

Absolute Eichung der Pyrometerlampen bei verschiedenen Wellenlängen.

λ	$[g(i_f)] \cdot 10^7$		
	I beob.	II beob.	ber.
0,573	— 40	— 37	— 40
0,601	— 33	— 26	— 30
0,622	—	— 23	— 23
0,634	— 17	—	— 18
0,659	— 8	—	— 10
0,664	—	— 8	— 8

Die berechneten Zahlen, die mit den beobachteten innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen, sind aus der empirischen Gleichung

$$g(i_f) = [-23 + (\lambda - 0{,}622) \cdot 350] \cdot 10^{-7} \qquad (15)$$

gewonnen. Da nun $\frac{1}{S_f} = 7485 \cdot 10^{-7}$ ist, so erhält man nach Gleichung (5), (10) und (13) für die absolute Eichung

$$\frac{10^7}{T^*} = 10^7 \cdot [f(i) + (\lambda - \lambda_0) K'] = 17183 - 59668\, i + 81600\, i^2 + 350(\lambda - 0{,}622). \qquad (16)$$

Eine Prüfung dieser Gleichung am schwarzen Körper von 1206° C ergab innerhalb eines Grades Übereinstimmung zwischen der thermoelektrisch und pyrometrisch bei $\lambda = 0{,}622$ und $\lambda = 0{,}664\,\mu$ gemessenen Temperatur T^*.

Hierbei mag bemerkt werden, daß die Pyrometerlampen nie höher als etwa bis 1200° C beansprucht wurden, um ihre Konstanz für möglichst lange Zeit sicherzustellen. Bei Beobachtung höherer Temperaturen wurde die Helligkeit durch Lichtschwächungen entsprechend herabgesetzt.

Der mit der Wellenlänge λ multiplizierte Faktor $K' = 350 \cdot 10^{-7}$ in Gleichung (16) hängt gemäß Gleichung (6) von dem Material des Glühfadens und von der Durchlässigkeit D des Pyrometers zwischen Glühfaden und Objekt ab. Es ist $K' = K + \frac{\ln D}{c}$, wenn K die für den Glühfaden charakteristische Größe bezeichnet. Die Durchlässigkeit D wird wesentlich durch die Anzahl der reflektierenden Glasflächen bestimmt. Bei n Flächen ist in erster Näherung $D = 0{,}955^n$ zu setzen. Bei dem für die genannten Beobachtungen verwendeten Pyrometer betrug $n = 10$, also erhält man für den aus Wolfram bestehenden Glühfaden unserer Pyrometerlampe $K = 670 \cdot 10^{-7}$.

Um die Größe K, die als Selektivität des frei strahlenden Wolframs bezeichnet werden kann, noch auf eine andere Weise zu bestimmen, haben wir an einer von der Osramstudiengesellschaft auf Veranlassung von Herrn Pirani freundlichst zur Verfügung gestellten Wolframbandlampe die Abhängigkeit der schwarzen Temperatur von der Wellenlänge untersucht. Hierbei erfolgte die Beobachtung durch die Glasglocke der Lampe hindurch. Unter Verwendung von Gleichung (16) ergaben sich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Daten.

Selektivität des Wolframs.

λ	i	$S_\lambda - 273^0$	$10^7/S_\lambda$		
			beob.	ber.	beob. − ber.
0,664	0,2660	1135°	7100	7097	+ 3
0,622	0,2673	1143	7064	7067	− 3
0,601	0,2681	1147	7044	7052	− 8
0,573	0,2682	1149	7033	7025	+ 8
0,542	0,2688	1153	7012	7010	+ 2

Die berechneten Werte sind aus der Gleichung

$$\frac{1}{S_\lambda} - \frac{1}{S_{0{,}622\,\mu}} = 710 \cdot 10^{-7}(\lambda - 0{,}622)$$

hervorgegangen, indem

$$\frac{1}{S_{0{,}622\,\mu}} = 7067 \cdot 10^{-7}$$

gesetzt wurde.

Hieraus erhält man die Selektivität K des frei strahlenden Wolframs, wenn man den Helligkeitsverlust durch die Reflexion an den beiden Flächen der Glasglocke in Ansatz bringt, im Anschluß an die zu Gleichung (2a) führenden Überlegungen zu

$$K = 710 \cdot 10^{-7} + \frac{2 \ln 0{,}955}{c} = 650 \cdot 10^{-7}.$$

Die Übereinstimmung mit der aus den Beobachtungen im Mikrospektralpyrometer abgeleiteten Zahl $K = 670 \cdot 10^{-7}$ ist durchaus befriedigend. Man kann hiernach für Pyrometerlampen mit Wolframfäden allgemein

$$K' = 660 \cdot 10^{-7} + \frac{n}{c} \ln 0{,}955 = [660 - n \cdot 32] \cdot 10^{-7} \qquad (17)$$

setzen, wenn n die Zahl der reflektierenden Flächen zwischen dem Objekt und dem Glühfaden bedeutet.

Die Eichung von Pyrometerlampen mit Wolframfäden, die im Jahre 1910[1]) mit dem damals beschriebenen Spektralpyrometer ausgeführt wurde, führt zu der Beziehung

$$f(i_0) - f(i)_1 = 560 \cdot 10^{-7}(\lambda_1 - \lambda_0).$$

Die Stromstärken i_0 und i_1 beziehen sich auf die Einstellung des Pyrometers auf einen schwarzen Körper gegebener Temperatur bei den Wellenlängen λ_0 und λ_1. Hiernach ist also gemäß Gleichung (7)

$$K' = 560 \cdot 10^{-7}$$

[1]) Henning, l. c. S. 67.

zu setzen. Bei dem Spektralpyrometer befanden sich zwischen dem schwarzen Körper und dem Pyrometerfaden eine Linse und die Glasglocke der Pyrometerlampe, also im ganzen vier reflektierende Glasflächen. Somit erhält man nach Gleichung (6), wenn $D = 0{,}955^4$ gesetzt wird,

$$K = 690 \,.\, 10^{-7}.$$

Diese mit den vorgenannten Bestimmungen nahe zusammentreffende Zahl ist von der Mittelbildung ausgeschlossen worden, weil nicht verbürgt ist, daß das Wolfram der vor 15 und mehr Jahren bezogenen Pyrometerlampen die gleichen Strahlungseigenschaften besitzt wie das neuerdings bearbeitete Metall.

§ 5. Durchlässigkeit von Rauchgläsern. Wie bereits erwähnt, sind die Pyrometerlampen nur bis zu einer Temperatur von etwa 1200° C geeicht. Zur Beobachtung höherer Temperaturen wurde die Helligkeit der Lichtquellen durch Rauchgläser geschwächt. Es kam ein Satz von Rauchgläsern zur Anwenduug, von denen jedes die Helligkeit auf etwa $^1/_{10}$ verminderte. Schaltet man diese Gläser hintereinander, so kann man, ohne die Pyrometerlampe zu überlasten, schwarze Temperaturen bis zu etwa 3000° abs. messen. Handelt es sich um Beobachtung noch höherer Temperaturen, so ist die Lichtschwächung durch Abbildung des Strahlers auf einen Magnesiaschirm [1]) zu empfehlen.

Die Durchlässigkeit D eines Rauchglases steht mit den schwarzen Temperaturen S_0 und S eines direkt und eines durch das Rauchglas hindurch betrachteten Strahlers in der Beziehung

$$\frac{\lambda}{c} \ln D = \frac{1}{S_0} - \frac{1}{S}.$$

Da sich S_0 und S auf die gleiche Wellenlänge beziehen, so ist nach Gleichung (9)

$$\frac{\lambda}{c} \ln D = f(i_0) - f(i),$$

wenn i_0 und i die zu S_0 und S gehörigen Stromstärken der Pyrometerlampen bedeuten.

Vergleicht man die Durchlässigkeiten D_1 und D_2 zweier Schwächungsgläser oder die Durchlässigkeit D_1 eines Schwächungsglases mit der Durchlässigkeit eines rotierenden Sektors, so ist bei entsprechender Bezeichnung

$$\frac{\lambda}{c} \ln \frac{D_1}{D_2} = \frac{1}{S_2} - \frac{1}{S_1} = f(i_2) - f(i_1).$$

[1]) Henning und Heuse, ZS. f. Phys. **10**, 111, 1922.

Es kamen vier Rauchgläser zur Verwendung, die die Firma Schott in Jena freundlichst zur Verfügung stellte. Sie stammen aus der Schmelze 12554 und besitzen dieselben Eigenschaften wie das nicht mehr im Handel befindliche Glas F 7839. Die von uns untersuchten Gläser sind etwa 1 mm dick und besitzen die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werte der Durchlässigkeit D und der „Temperaturschwächung“ $-\frac{\lambda}{c}\ln D$.

Durchlässigkeit von Rauchgläsern.

Nr.	D				$-\frac{\lambda}{c}\ln D \cdot 10^7$			
	$\lambda = 0{,}573$	0,601	0,622	0,664	0,573	0,601	0,622	0,664
2	0,0769	0,0842	0,0913	0,1094	1028	1040	1041	1027
3	0,0717	0,0786	0,0854	0,1031	1056	1069	1070	1055
4	0,0708	0,0777	0,0845	0,1020	1061	1074	1075	1060
5	0,0663	0,0730	0,0796	0,0965	1087	1100	1101	1086

Die einzelnen Zahlen sind Mittelwerte einer Reihe von Beobachtungen, die zu verschiedenen Zeiten angestellt wurden; sie besitzen eine Genauigkeit von etwa $^1/_2$ Proz. Die einzelnen Rauchgläser wurden nicht nur mit dem rotierenden Sektor geeicht, sondern auch untereinander verglichen, und zwar sowohl einzeln als auch kombiniert zu zweien oder dreien. Indem wir die Durchlässigkeit von zwei oder drei hintereinander geschalteten Rauchgläsern mit der Durchlässigkeit der Kombination von einem oder zwei Rauchgläsern mit dem rotierenden Sektor verglichen, konnten wir uns davon überzeugen, daß die Durchlässigkeit eines Satzes von Rauchgläsern innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler gleich dem Produkt der Durchlässigkeit der einzelnen Rauchgläser ist, oder daß die „Temperaturschwächung“ eines Satzes von Rauchgläsern als die Summe der „Temperaturschwächungen“ der einzelnen Rauchgläser berechnet werden darf.

§ 6. Die schwarze Temperatur des Schmelzpunktes einiger Metalle. Bereits im Jahre 1903 haben Holborn und Henning die schwarzen Temperaturen der Schmelzpunkte einer Anzahl von Metallen beobachtet. Die Untersuchung wurde indessen nicht veröffentlicht, da die erzielte Meßgenauigkeit nicht befriedigend erschien. Es wurden Bleche von Platin, Rhodium, Iridium und einigen Platiniridiumlegierungen an der freien Atmosphäre elektrisch zum Glühen gebracht und bei langsamer Steigerung des Heizstromes die schwarze Temperatur im Augenblick des Durchschmelzens mit dem Farbglaspyrometer von Holborn und Kurlbaum ermittelt. Neben der ungleichmäßigen Stärke der Bleche,

die die Schmelzstelle nicht voraussehen ließ, wurden die Messungen durch die Luftkonvektion infolge der starken Wärmeentwicklung gestört.

Das Mikropyrometer erlaubt, statt der Bleche Drähte von etwa 0,3 mm Durchmesser und 3 bis 4 cm Länge zu verwenden, die gleichmäßig dick gezogen werden können und im Glühzustand verhältnismäßig wenig Wärme entwickeln. Im Mikropyrometer erscheinen Objekte von dieser Dicke etwa 20 mal breiter als der Glühfaden der Pyrometerlampe, so daß eine einwandfreie Helligkeitsvergleichung ohne Schwierigkeit möglich ist. Zum Schutz gegen Luftströmungen im Beobachtungsraum wurde der Draht nebst seinen Stromzuführungen von einem Glasrohr mit einer kreisförmigen Öffnung für die Beobachtung umgeben. Es erwies sich als zweckmäßig, den Draht zunächst bis etwa 20° unter seinen Schmelzpunkt zu heizen und ihn dann sich selbst zu überlassen. Infolge seiner Zerstäubung und der damit verbundenen Zunahme der Stromdichte steigt die Temperatur des Drahtes langsam (bei einem Platindraht von 0,25 mm Durchmesser etwa 1° in der Minute) weiter bis zum Schmelzpunkt. Richtet man das Pyrometer vor dem Durchschmelzen des Drahtes auf dessen heißeste Stelle, so liefert der anvisierte Teil des Drahtes die richtige schwarze Schmelztemperatur, auch wenn die Schmelzstelle selbst einige Millimeter entfernt liegen sollte; denn der Draht erwies sich an der Schmelzstelle auf einer Strecke von etwa 0,5 cm Länge gleichmäßig hell. Die Genauigkeit der Beobachtungen wurde wesentlich dadurch erhöht, daß die Temperatur des Metalles am Schmelzpunkt während 2 bis 3 Minuten konstant blieb, bevor die Stromunterbrechung eintrat.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In fast allen Fällen wurde bei der Wellenlänge $\lambda = 0{,}622\,\mu$ beobachtet, nur bei Platin außerdem bei der Wellenlänge $0{,}573\,\mu$.

Für Palladium kamen ebenfalls Drähte von 0,25 mm Durchmesser zur Verwendung, für Rhodium und Iridium schmale Blechstreifen von 0,5 mm Breite und 0,1 mm Dicke.

Die Abhängigkeit der schwarzen Temperatur des glühenden Platins von der Wellenlänge ist bereits früher[1]) gemessen worden. Aus den älteren Messungen, die sich auf Temperaturen zwischen 1100 und 1450° C sowie fünf Wellenlängen zwischen $\lambda = 0{,}52$ und $\lambda = 0{,}68\,\mu$ beziehen, läßt sich die Beziehung

$$\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2} = 1100 \cdot 10^{-7} (\lambda_1 - \lambda_2)$$

[1]) Henning, l. c. S. 69.

ableiten. Innerhalb der Grenze der Meßgenauigkeit kann sowohl den älteren als auch den neueren Beobachtungen entsprochen werden, wenn der Zahlenfaktor zu $1000 \cdot 10^{-7}$ angenommen wird.

Schwarze Temperaturen von Metallschmelzpunkten (optische Schmelzpunkte).

Metall	Datum 1924	Rauchgläser	λ in μ	$S - 273^0$
Platin	30. 3.	Nr. 2 und Nr. 3	0,622	1571°
	31. 3.	"	"	1571
	31. 3.	"	"	1571
	4. 4.	"	"	1574
	1. 5.	"	"	1570
				Mittel 1571
	31. 3.	"	0,573	1585
				1584
				Mittel 1585
Palladium	10. 5.	Nr. 2	0,622	1401
	10. 5.	"	"	1398
	10. 5.	"	"	1400
	10. 5.	"	"	1400
	11. 6.	"	"	1400
	11. 6.	"	"	1397
				Mittel 1399
Rhodium	10. 6.	Nr. 2 und Nr. 3	0,622	1721
	10. 6.	"	"	1721
	10. 6.	"	"	1717
				Mittel 1720
Iridium	9. 6.	Nr. 2, Nr. 3 u. Nr. 4	0,622	2062
	9. 6.	"	"	2075
	10. 6.	"	"	2064
	10. 6.	"	"	2070
				Mittel 2068

Die angegebenen schwarzen Temperaturen beziehen sich auf die feste Phase des schmelzenden Metalles, für die flüssige Phase wurden nicht unbeträchtlich höhere Werte beobachtet.

Dann ist die schwarze Temperatur des Schmelzpunktes für die Wellenlänge λ durch

$$\frac{1}{S_\lambda} = \frac{1}{2083} + 1000 \cdot 10^{-7} \lambda = 5423 \cdot 10^{-7} + 1000 \cdot 10^{-7} (\lambda - 0{,}622) \quad (18)$$

gegeben.

§ 7. Die Farbtemperatur des schmelzenden Platins. In dieser Form steht, wie bereits oben (§ 2) auseinandergesetzt, die schwarze Temperatur in naher Beziehung zur sogenannten Farbtemperatur.

Die Farbtemperatur des schmelzenden Platins beträgt gemäß Gleichung (8) $2083 - 273 = 1810^0$ C. Die Helligkeit des schmelzenden Platins ist aber kleiner als diejenige eines schwarzen Körpers dieser Temperatur. Das Helligkeitsverhältnis ist für alle Wellenlängen gemäß der Definition der Farbtemperatur das gleiche und durch den Ausdruck

$$\Phi = e^{\frac{c}{\lambda}\left(\frac{1}{S} - \frac{1}{\mathfrak{T}}\right)}$$

gegeben. Hieraus folgt

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{\mathfrak{T}} + \frac{\lambda}{c} \ln \Phi,$$

und demnach gemäß Gleichung (8)

$$\Phi = e^{c \cdot K} = 4{,}179.$$

Zusammenfassend läßt sich somit sagen: Das schmelzende Platin strahlt im sichtbaren Gebiet wie ein schwarzer Körper von 1810^0 C, dessen Helligkeit bei allen Wellenlängen um denselben Faktor $\Phi = 4{,}179$ geschwächt ist. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Genauigkeit dieser Zahlen gering ist. Da man die Grenzen der Beobachtungsgenauigkeit kaum überschreitet, wenn man anstatt $K = 1000 \cdot 10^{-7}$ die Werte $K = 900 \cdot 10^{-7}$ oder $K = 1100 \cdot 10^{-7}$ einführt, so kann mit genügender Genauigkeit die Strahlung des schmelzenden Platins auch gleich der Strahlung eines schwarzen Körpers von 1785^0, dessen Helligkeit bei allen Wellenlängen um $\Phi = 3{,}622$, oder der Strahlung eines schwarzen Körpers von 1836^0, dessen Helligkeit bei allen Wellängen um $\Phi = 4{,}821$ geschwächt wird, gesetzt werden. Unter der Voraussetzung, daß die angegebene Abhängigkeit der schwarzen Temperaturen von der Wellenlänge strenge Gültigkeit hat, würde der Faktor K viel genauer bestimmt werden können, wenn man neben der schwarzen Temperatur bei einer bestimmten Farbe direkt die Farbtemperatur $\mathfrak{T}$ beobachtete.

§ 8. Absolute Eichung einer Pyrometerlampe ohne Verwendung eines schwarzen Körpers. Nachdem für eine Pyrometerlampe die Funktion $g(i)$ (§ 4), welche einer relativen Eichung entspricht, unter Verwendung einer beliebigen Lichtquelle von konstanter Helligkeit ermittelt ist, kommt es darauf an, gemäß Gleichung (13) die von der Temperatur unabhängige Größe $\frac{1}{S_f} + g(i_f) - (\lambda - \lambda_0) K'$ zu ermitteln. Es ist nicht notwendig, sich zu diesem Zweck, wie oben beschrieben,

eines schwarzen Körpers zu bedienen, sondern man erreicht dasselbe Ziel, wenn man die Stromstärke i_f einer beliebigen bekannten schwarzen Temperatur S_f bei der Wellenlänge λ_0 zuordnet. Es kommt also nur darauf an, einen optischen Fixpunkt mit genügender Schärfe zu kennen, um dann ohne direkten Anschluß an den schwarzen Körper die Eichung der Pyrometerlampe durchführen zu können, ähnlich wie z. B. ein Thermoelement ohne direkten Anschluß an das Gasthermometer durch Fixpunkte geeicht wird. Einen solchen optischen Fixpunkt liefert das an der freien Atmosphäre schmelzende Platin, dessen schwarze Temperatur gemäß dem in § 6 dargelegten Verfahren bestimmt ist. Die Helligkeit des schmelzenden Platins ist allerdings zu groß, um direkt mit dem Pyrometer beobachtet werden zu können. Wird sie durch eine Lichtschwächung von der bekannten Durchlässigkeit D_0 vermindert, so gewinnt man, falls die Beobachtung bei der Wellenlänge λ stattfindet, für die schwarze Temperatur des Fixpunktes die Beziehung [Gleichung (18)]

$$\frac{1}{S_f} = 10^{-7}[5423 + 1000\,(\lambda - 0{,}622)] - \frac{\lambda}{c}\ln D_0.$$

Damit ist die gesuchte Konstante berechenbar, denn $g\,(i_f)$ ergibt sich aus der bei der Wellenlänge λ_0 ausgeführten relativen Eichung und der für den Fixpunkt abgelesenen Stromstärke i_f der Pyrometerlampe und K' ist, wie in § 4 [Gleichung (17)] dargelegt, aus der Selektivität des Fadenmaterials sowie der Durchlässigkeit des Pyrometers zu bestimmen.

Praktisch durchführbar ist die hier beschriebene Methode zur Eichung der Lampe allerdings nur für ein Mikropyrometer, da anderenfalls die Einstellung auf den schmelzenden Platindraht nicht möglich ist. Indessen ist eine so geeichte Pyrometerlampe auch in jedem anderen Instrument verwendbar, wenn die Durchlässigkeit des optischen Systems zwischen Lampe und Objekt bekannt ist. Bezeichnet man diese Durchlässigkeiten mit D_M (Mikropyrometer) und D' (beliebiges Pyrometer), so ist die für das Mikropyrometer bei $\lambda = \lambda_0$ gültige Funktion $\frac{1}{S} = f(i)$ unter sonst gleichen Bedingungen in

$$\frac{1}{S} = f(i) + \frac{\lambda}{c}\ln\frac{D_M}{D'}$$

umzuändern, damit die Eichung für das andere Pyrometer gilt. In erster Annäherung kann der Quotient D_M/D' aus der Zahl der reflektierenden Glasflächen n_M und n' der beiden optischen Systeme zu

$$\frac{D_M}{D'} = 0{,}955^{n_M - n'}$$

berechnet werden. Es ist indessen vorzuziehen, das Verhältnis der Durchlässigkeiten dadurch zu beobachten, daß man unter Verwendung derselben Pyrometerlampe nacheinander mit den beiden Instrumenten denselben Strahler pyrometriert, der so ausgedehnt sein muß, daß auch mit dem Pyrometer geringerer Vergrößerung die Messung ausgeführt werden kann.

§ 9. Ergebnis. Unter der Annahme, daß die schwarze Temperatur S' des Fadens einer Pyrometerglühlampe mit ihrer wahren Temperatur T' und der Wellenlänge λ in der wohl begründeten Beziehung

$$\frac{1}{S'_\lambda} = \varphi(T') + K.\lambda$$

steht, ist bei der Pyrometrierung eines beliebigen Strahlers dessen schwarze Temperatur S bei der Wellenlänge λ aus der Stromstärke i der Pyrometerlampe nach der Beziehung

$$\frac{1}{S_\lambda} = f(i) + (\lambda - \lambda_0)\left(K + \frac{\ln D}{c}\right) = f(i) + (\lambda - \lambda_0) K'$$

zu berechnen, wenn c die Strahlungskonstante des schwarzen Körpers und D die Durchlässigkeit des pyrometrischen Systems zwischen dem Glühfaden und dem Strahler bezeichnet. $\varphi(T')$ ist die Farbtemperatur des Glühfadens. Bis auf eine additive Konstante für $1/S_\lambda$ kann die Eichung bei beliebiger Wellenlänge vor einem beliebigen Strahler konstanter Temperatur durchgeführt werden, dessen Helligkeit durch einen rotierenden Sektor verändert wird. Die Konstante läßt sich durch Pyrometrierung eines schwarzen Körpers bekannter Temperatur ermitteln.

Das früher beschriebene[1]) Mikropyrometer ist verbessert und mit spektraler Zerlegung versehen worden. Die Eichung ergab, daß für Pyrometerlampen mit Wolframfäden $K' = [660 - n \,.\, 32] \,.\, 10^{-7}$ gesetzt werden darf, wenn n die Zahl der reflektierenden Glasflächen zwischen dem Glühfaden und dem strahlenden Objekt bedeutet.

Unter Verwendung von Schwächungsgläsern geringer Selektivität wurden die schwarzen Temperaturen und die Schmelzpunkte einiger Metalle an dünnen Drähten bestimmt. Es ergab sich für

Platin	bei $\lambda =$	0,622	$S - 273^0 = 1571^0$ C
		0,573	1585
Palladium		0,622	1399
Rhodium		0,622	1720
Iridium		0,622	2068

[1]) F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. **16**, 63, 1923.

Die schwarze Temperatur des Platinschmelzpunktes ist in Abhängigkeit von der Wellenlänge durch

$$\frac{1}{S_\lambda} = \frac{1}{2083} + \lambda \cdot 10^{-4}$$

darstellbar. Das schmelzende Platin strahlt im sichtbaren Gebiet wie ein schwarzer Körper von 1810° C, dessen Helligkeit für alle Wellenlängen um den Faktor 4,179 geschwächt ist.

Der Platinschmelzpunkt eignet sich als optischer Fixpunkt und kann bei der absoluten Eichung von Pyrometerlampen als Ersatz für den schwarzen Körper bekannter Temperatur dienen.

Die Bewertung der Güte von Dauermagneten.

Von **Joseph Würschmidt** in Essen.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 8. September 1924.)

Die „Leistung" und die „Güteziffer" von Dauermagneten. Das Produkt $\mathfrak{B} \times \mathfrak{H}$ als Funktion von $\mathfrak{H}$ oder von $\mathfrak{B}$. Eine Symmetrieeigenschaft der Magnetisierungskurven von Dauermagneten. Mathematische Fassung derselben. Einfache Bestimmung der Güteziffer. Näherungsweise Darstellung der Magnetisierungskurve durch eine Ellipse.

Die Güte eines Dauermagnets ist bekanntlich durch die in dem Magnet nach starker Magnetisierung zurückbleibende Induktion ($\mathfrak{B}_r$ in Fig. 1) bestimmt. Ist die Magnetisierungskurve des betreffenden Materials bekannt (absteigender Ast in Fig. 1), so erhält man $\mathfrak{B}_r$ als Schnittpunkt der Magnetisierungskurve mit der Entmagnetisierungslinie PO. Die Neigung dieser Linie ist ihrerseits wieder durch den für die vorliegende

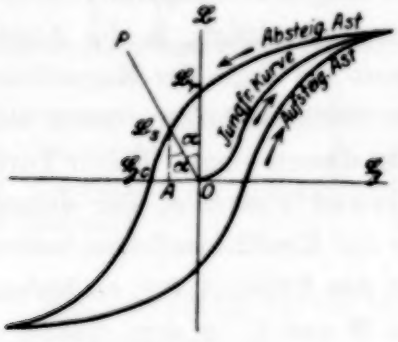


Fig. 1.

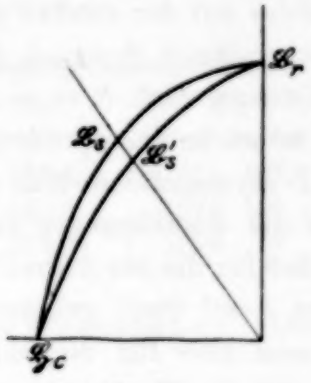


Fig. 2.

Form des Dauermagnets geltenden Entmagnetisierungsfaktor bestimmt, derart, daß $\operatorname{tg}\alpha = \dfrac{N}{4\pi}$, wobei α der Winkel der Linie OP mit der $\mathfrak{B}$-Achse und N der Entmagnetisierungsfaktor ist.

Da fast keine Angaben über die Größe von Entmagnetisierungsfaktoren, außer für Ellipsoide, wo sie theoretisch berechenbar sind, und für Kreiszylinder, wo sie experimentell bestimmt wurden [1]), vorliegen, insbesondere nicht von den in der Praxis meist angewandten Hufeisenmagneten, da sich somit durch Angabe der scheinbaren Remanenz $\mathfrak{B}_r$ nur

[1]) J. Würschmidt, ZS. f. Phys. **19**, 388, 1923; hier findet sich auch die frühere Literatur berücksichtigt.

Magnete gleicher Abmessung miteinander vergleichen ließen, „so hat man als Maß der Leistungsfähigkeit das Produkt aus der wahren Remanenz $\mathfrak{B}_r$ und der Koerzitivkraft $\mathfrak{H}_c$ eingeführt und gibt z. B. an, daß für Kohlenstoffstähle verschiedener Zusammensetzung und Wärmebehandlung dieses Produkt zwischen $27 \cdot 10^3$ und $487 \cdot 10^3$, für gute Wolfram- und Chromstähle zwischen $600 \cdot 10^3$ und $700 \cdot 10^3$ [1]), für Kobaltstähle zwischen $1200 \cdot 10^3$ und $1800 \cdot 10^3$, ja noch größer ist“ [2]).

Darauf, daß aber auch die Kenntnis der Größe $L = \mathfrak{B}_r \cdot \mathfrak{H}_c$ noch kein eindeutiges Maß für die Leistungsfähigkeit zu bieten vermag, hat der Verfasser in der eben erwähnten Arbeit hingewiesen, indem er zeigte, wie bei gleichem $\mathfrak{B}$ für zwei Magnetstahlsorten je nach der Form des Magnets entweder derjenige mit großer Koerzitivkraft oder derjenige mit großer Remanenz den Vorzug verdient.

Aber auch wenn eine bestimmte Form gegeben ist, d. h. eine bestimmte Richtung der Entmagnetisierungslinie OP vorliegt, können sich zwei Stahlsorten mit gleichem L doch noch verschieden verhalten, wie aus Fig. 2 ersichtlich ist: bei gleichem L ist die scheinbare Remanenz $\mathfrak{B}_s$ des Stahles mit der stärker gekrümmten Magnetisierungslinie die größere.

Es erscheint demnach die Forderung berechtigt, in der Angabe für die Leistungsfähigkeit eines Dauermagnets die Form der Magnetisierungskurve selbst in irgend einer Weise zu berücksichtigen, wenn auch die Größe L als ungefähres Maß der Leistung dienen kann. Dieser Forderung werden die Ausführungen von S. Evershed [3]) gerecht, der darauf hinweist, daß für die zur Aufrechterhaltung des Kraftlinienflusses notwendige und von 1 cm³ Stahl gelieferte Energie das Produkt $\mathfrak{B}\mathfrak{H}$ maßgebend ist. Trägt man also für die verschiedenen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{H}$ in dem linken oberen Quadranten der Magnetisierungskurve das Produkt $\mathfrak{B}\mathfrak{H}$ als Funktion entweder von $\mathfrak{H}$ oder von $\mathfrak{B}$ auf, so erkennt man, für welchen Wert des Kraftlinienflusses mit einer gegebenen Menge von Material die höchste Leistung erzielt werden kann. Aus theoretischen Gründen wird nicht die Größe $(\mathfrak{B}\mathfrak{H})_{max}$ selbst, sondern ihr 8π-ter Teil als Maß der Güte eines Magnets eingeführt. Das Verfahren wird neuerdings in der englischen und amerikanischen Literatur häufig zur Charakterisierung von Dauermagneten angewandt, so z. B. von T. F. Wall [4]).

---

[1]) E. Gumlich, Leitfaden der magnetischen Messungen, S. 204. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1918.

[2]) J. Würschmidt, ZS. f. Instrkde. **43**, 127, 1923.

[3]) S. Evershed, Electrician **84**, 591, 1920.

[4]) T. F. Wall, Engineering **117**, 293, 1924.

Ich stellte mir nun die Aufgabe, an einigen Magnetstahlsorten zu prüfen, wie sehr die beiden verschiedenen Angaben der Leistungsfähigkeit voneinander abweichen. Um Verwechslungen auszuschalten, sei vorgeschlagen, die Größe $L = \mathfrak{B}_r \mathfrak{H}_c$ als „Leistung", die Größe $G = \frac{(\mathfrak{B}\mathfrak{H})_{max}}{8\pi}$ als „Güteziffer" zu bezeichnen. Der Vergleich führte zu einem Verfahren, die Größe G in wesentlich einfacherer Weise zu bestimmen, als dies bisher geschah, wenn man von einer genäherten analytischen Darstellung der Magnetisierungskurve Gebrauch macht.

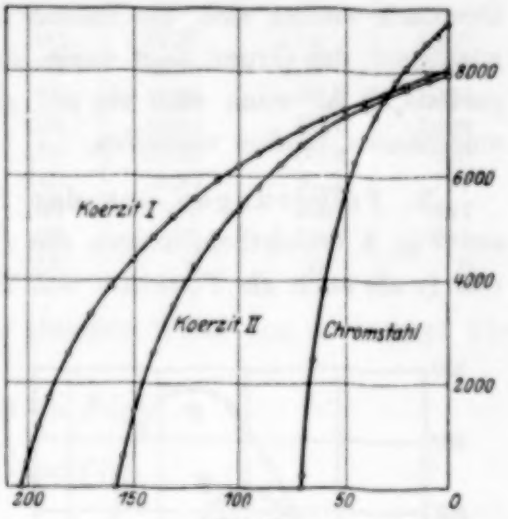


Fig. 3.

1. Vergleich von „Leistung" und „Güteziffer". Zum Vergleich wurden folgende Magnetstahlsorten gewählt:

	$\mathfrak{B}_r$	$\mathfrak{H}_c$	L
1. Chromstahl	8900	70,4	$627 \cdot 10^3$
2. Koerzit II	8050	158,0	$1272 \cdot 10^3$
3. Koerzit I	7950	203,5	$1618 \cdot 15^3$

Die Magnetisierungskurven sind in Fig. 3 wiedergegeben. Das Verhältnis der Leistungen ist:

$$L_1 : L_2 : L_3 = 1 : 2{,}03 : 2{,}58.$$

Bildet man nun für die verschiedenen Werte von $\mathfrak{H}$, etwa von fünf zu fünf oder von zehn zu zehn die Produkte $\mathfrak{B}\mathfrak{H}$ und zeichnet diese in Abhängigkeit von $\mathfrak{B}$ oder von $\mathfrak{H}$, so erhält man die in Fig. 4 wiedergegebenen Kurven, aus welchen man für $(\mathfrak{B}\mathfrak{H})_{max}$ die im folgenden mitgeteilten Werte abliest; aus diesen ergeben sich dann die Güteziffern G:

	$(\mathfrak{B}\mathfrak{H})_{max}$	G
1. Chromstahl	286 000	11 380
2. Koerzit II	535 000	21 290
3. Koerzit I	676 000	26 900

Das Verhältnis der Güteziffern ist also:

$$G_1 : G_2 : G_3 = 1 : 1{,}87 : 2{,}36.$$

Demnach stellen sich die Zahlen für die Kobaltmagnete (Koerzite) ungünstiger; der Grund liegt darin, daß ihre Magnetisierungskurven ceteris paribus, d. h. wenn man sie auf gleiche Remanenz und Koerzitivkraft umrechnete, flacher verlaufen.

2. Folgerungen aus der Form der ($\mathfrak{B} \times \mathfrak{H}$)-Kurven. Wie aus Fig. 4 ersichtlich, zeigen die ($\mathfrak{B} \times \mathfrak{H}$)-Kurven sowohl als Funktion von $\mathfrak{H}$ als auch als Funktion von $\mathfrak{B}$ den gleichen Charakter; wählt man

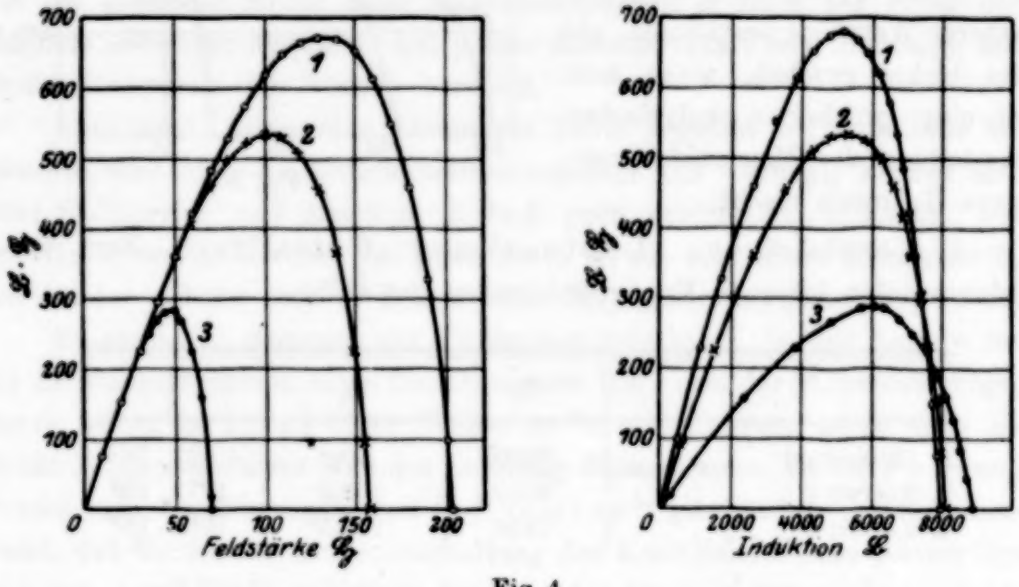


Fig. 4.

für $\mathfrak{B}$ den gleichen Maßstab wie für $\mathfrak{H}$, d. h. multipliziert man die $\mathfrak{B}$-Werte mit dem Faktor $\frac{\mathfrak{H}_c}{\mathfrak{B}_r}$, so erhält man nahezu identische Kurven, wie an dem Koerzit II gezeigt werden soll.

In der folgenden Tabelle sind unter $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{B}$ die der Kurve 2 entsprechenden Zahlen, unter $y = \frac{\mathfrak{H}_c}{\mathfrak{B}_r} \cdot \mathfrak{B}$ die aus dieser Formel sich ergebenden Werte, endlich die Produkte $\frac{\mathfrak{H} \times y}{10}$ aufgeführt:

In Fig. 5 ist nun $\frac{\mathfrak{H} y}{10}$ sowohl als Funktion von $\mathfrak{H}$ (Kreise ○) als auch als Funktion von y (Kreuze ×) eingezeichnet; wie man sieht, ist die Übereinstimmung eine bemerkenswert gute.

$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	y	$\frac{\mathfrak{H}y}{10}$	$\mathfrak{H}$	$\mathfrak{B}$	y	$\frac{\mathfrak{H}y}{10}$
0	8050	158	0	90	5775	114	1026
10	7900	156	156	100	5350	105	1050
20	7750	153	306	110	4800	96,5	1062
30	7575	149	447	120	4250	83,7	1004
40	7350	145	580	130	3500	68,9	896
50	7150	141	705	140	2600	51,2	717
60	6900	136	816	150	1500	29,6	444
70	6600	130	910	155	625	12,3	191
80	6250	123	984	158	0	0	0

Dies besagt aber, daß $x \cdot y$[1]) in gleicher Weise von x abhängt wie von y. Es ist also:

$$x \cdot y = F(x) = F(y)$$

oder

$$y = \frac{F(x)}{x} = f(x),$$

$$x = \frac{F(y)}{y} = f(y),$$

d. h. die Funktion, die den Zusammenhang zwischen x und y darstellt $[\varphi(x, y)]$, muß symmetrisch sein oder in sich selbst übergehen, wenn man x und y vertauscht.

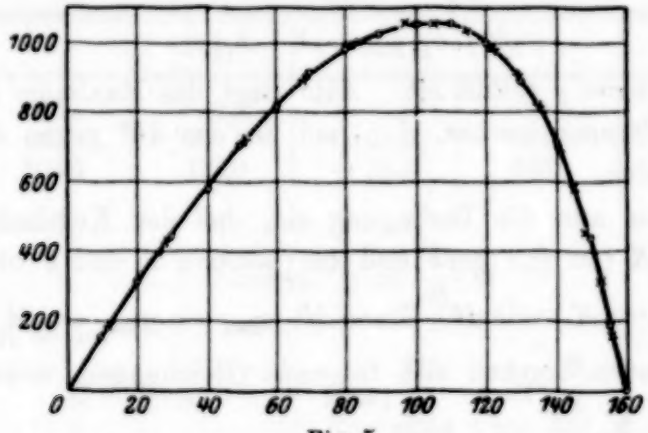


Fig. 5.

Nimmt man nun an, die ursprüngliche Magnetisierungskurve sei in erster Annäherung durch einen Kegelschnitt darstellbar:

$$a_{11}\mathfrak{H}^2 + 2\,a_{12}\mathfrak{H}\mathfrak{B} + a_{22}\mathfrak{B}^2 + 2\,a_{13}\mathfrak{H} + 2\,a_{23}\mathfrak{B} + a_{33} = 0,$$

so haben wir zu setzen:

$$x = \mathfrak{H},$$

$$y = \mathfrak{B}\frac{\mathfrak{H}_c}{\mathfrak{B}_r}$$

[1]) Wir setzen $\mathfrak{H} = x$.

und erhalten:

$$\varphi(x,y) = a_{11}x^2 + 2a_{12}\frac{\mathfrak{B}_r}{\mathfrak{H}_c}xy + a_{22}\frac{\mathfrak{B}_r^2}{\mathfrak{H}_c^2}y^2 + 2a_{13}x + 2a_{23}\frac{\mathfrak{B}_r}{\mathfrak{H}_c}y + a_{33} = 0.$$

Durch Vertauschen von x und y muß diese Funktion in sich selber übergehen, es ist also:

$$a_{11} = a_{22}\frac{\mathfrak{B}_r^2}{\mathfrak{H}_c^2},$$

$$a_{13} = a_{23}\frac{\mathfrak{B}_r}{\mathfrak{H}_c}.$$

Oder man kann die Funktion in der Form schreiben:

$$\varphi(x,y) = x^2 + y^2 + 2b_{12}\frac{\mathfrak{B}_r}{\mathfrak{H}_c}xy + 2b_{13}(x+y) + b_{33} = 0,$$

wenn man noch setzt: $\frac{a_{12}}{a_{11}} = b_{12}$ usf.

Es ist nun zu untersuchen, wo $f = x \times y$ ein Maximum hat, wenn gleichzeitig $\varphi(x,y) = 0$.

Aus den Bedingungsgleichungen

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \lambda\frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0,$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda\frac{\partial \varphi}{\partial y} = 0$$

folgt

$$y^2 + b_{13}y = x^2 + b_{13}x,$$

was sicher für $x = y$ erfüllt ist. Also liegt das Maximum (oder Minimum) auf der Symmetrieachse, d. h. auf der um 45° gegen die x-Achse geneigten Geraden.

Wir führen nun die Bedingung ein, daß der Kegelschnitt durch $x = 0$, $y = K$ $(= \mathfrak{H}_c)$ geht und für positive x und y oberhalb der Geraden $x + y = K$ verläuft. Dann ist $x_{max} = y_{max} = M > \frac{K}{2}$, und für die Konstanten ergeben sich folgende Gleichungen, wenn man zur Abkürzung $1 + b_{12}\frac{\mathfrak{B}_r}{\mathfrak{H}_c} = c$ setzt:

$$b_{13} = \frac{K^2 - 2cM^2}{2(2M-K)},$$

$$b_{33} = \frac{2KM(cM-K)}{2M-K},$$

d. h. der Kegelschnitt hat die Form:

$$\varphi(x,y) = x^2 + y^2 + 2(c-1)xy + \frac{K^2 - 2cM^2}{2M-K}(x+y) + \frac{2KM(cM-K)}{2M-K} = 0.$$

Die Konstante c ist hierbei willkürlich und kann so gewählt werden, daß der Kegelschnitt dem aus der Magnetisierungskurve sich ergebenden möglichst entspricht. Zeichnet man die x, y-Kurven aus den $\mathfrak{H}, \mathfrak{B}$-Kurven, so erhält man (vgl. Fig. 6) für alle drei Sorten Kurven, die anscheinend mit hinreichender Genauigkeit durch Kreisbogen dargestellt werden können. Wir setzen deshalb in der Gleichung $\varphi(x, y)$

$$c - 1 = 0 \text{ (Bedingung für den Kreis)}$$

und erhalten

$$x^2 + y^2 + \frac{K^2 - 2M^2}{2M - K}(x + y) + \frac{2KM(M - K)}{2M - K} = 0.$$

Eine einfache Umrechnung zeigt, daß der Mittelpunkt dieses Kreises die Koordinaten

$$x_0 = y_0 = -\frac{K^2 - 2M^2}{2(2M - K)}$$

hat, und sein Radius

$$r = (M - x_0)\sqrt{2}$$

ist.

Das Maximum von $x \times y$ ist M^2; man erhält es durch Schnitt des Kreises mit der unter 45^0 geneigten Geraden durch den Anfangspunkt. Für die drei Magnetstahlsorten ergibt sich z. B.:

	K	M	x_0	r	M^2
1.	70,4	47,5	− 9,0	79,9	2 256
2.	158,0	102,5	− 42,0	204,3	10 506
3.	203,5	132,0	− 54,2	263,3	17 424

Da nun

$$x = \mathfrak{H}, \quad y = \frac{\mathfrak{H}_c}{\mathfrak{B}_r}\mathfrak{B}$$

gesetzt war, so ist

$$(\mathfrak{H} \times \mathfrak{B})_{max} = (x \cdot y)_{max}\frac{\mathfrak{B}_r}{\mathfrak{H}_c} = M^2\frac{\mathfrak{B}_r}{\mathfrak{H}_c};$$

man findet demnach

	$(\mathfrak{H}\mathfrak{B})_{max}$	G
1. Chromstahl	285 200	11 340
2. Koerzit II	235 000	21 290
3. Koerzit I	680 700	27 080

Die berechneten Güteziffern stimmen also mit den aus den $(\mathfrak{B} \times \mathfrak{H})$-Kurven oben bestimmten auf weniger als 1 Proz., d. h. hinreichend genau überein.

Natürlich ist es zur Bestimmung der Güteziffer aus einer Magnetisierungskurve durchaus nicht notwendig, die Konstanten der Kurven $\varphi(x, y)$ auszuwerten. Da nach dem Obigen

$$x_{max} = M \qquad [x_{max} \text{ ist der Wert von } x \text{ für } (xy)_{max} \text{ usf.}]$$
$$y_{max} = M,$$

ferner

$$x = \mathfrak{H},$$
$$y = \frac{\mathfrak{H}_c}{\mathfrak{B}_r} \cdot \mathfrak{B},$$

so ist

$$\mathfrak{H}_{max} = M,$$
$$\mathfrak{B}_{max} = \frac{\mathfrak{B}_r}{\mathfrak{H}_c} M,$$

oder

$$\frac{\mathfrak{B}_{max}}{\mathfrak{H}_{max}} = \frac{\mathfrak{B}_r}{\mathfrak{H}_c}.$$

D. h. man erhält den Punkt der $\mathfrak{B}, \mathfrak{H}$-Kurve, für den das Produkt $\mathfrak{B} \times \mathfrak{H}$ ein Maximum ist, wenn man sie mit der Geraden $\frac{y}{x} = \frac{\mathfrak{B}_r}{\mathfrak{H}_c}$ schneidet. Man braucht also, wenn die $\mathfrak{B}, \mathfrak{H}$-Kurve in beliebigem Maßstab gezeichnet

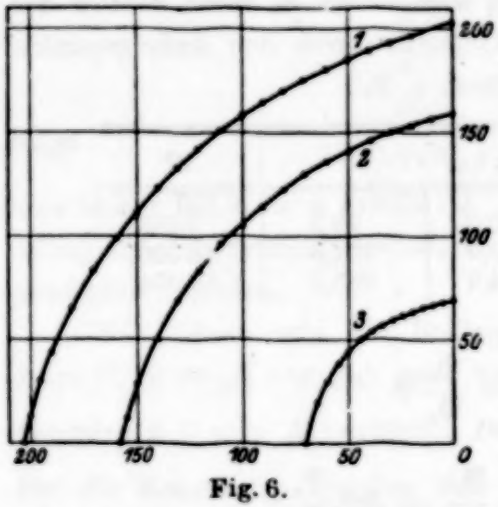


Fig. 6.

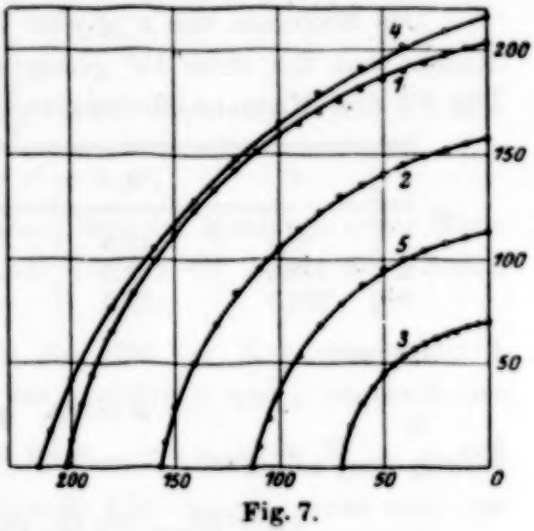


Fig. 7.

vorliegt, nur den Punkt mit den Koordinaten $\mathfrak{B}_r, \mathfrak{H}_c$ mit dem Anfangspunkt zu verbinden, die Koordinaten des Schnittpunktes mit der $\mathfrak{B}, \mathfrak{H}$-Kurve abzulesen $(\mathfrak{B}_0, \mathfrak{H}_0)$, sie miteinander zu multiplizieren und das Produkt durch 8π teilen. Das Ergebnis ist die „Güteziffer"

$$G = \frac{1}{8\pi} \mathfrak{H}_0 \mathfrak{B}_0 = \frac{1}{8\pi} (\mathfrak{H}\mathfrak{B})_{max}\ ^{1}).$$

[1]) Die gleiche Methode zur Bestimmung der Güteziffer ist von E. A. Watson (Journ. Inst. Electr. Eng. **61**, 641—660, 1923) angegeben worden, der zu ihr auf Grund der angenäherten Gültigkeit des Lamont-Kenellyschen Gesetzes auch für den absteigenden Ast der Magnetisierungskurve gelangte.

Es ist hierbei durchaus nicht notwendig, daß die x, y-Kurve genau ein Kreisbogen ist, da für jede in x und y symmetrische Kurve die Gerade unter 45° Symmetrieachse ist.

Die Untersuchung von Dauermagneten verschiedenster Güte zeigt jedoch, daß die x, y-Kurve in allen Fällen mit recht guter Annäherung durch einen Kreisbogen wiedergegeben wird. Um den Grad der Annäherung zu zeigen, sind in Fig. 7 für die drei bisher untersuchten Magnetstahlsorten sowie für zwei weitere sowohl die aus den $\mathfrak{H}, \mathfrak{B}$-Kurven sich ergebenden x, y-Werte als auch die berechneten Kreisbogen eingezeichnet. Die beiden Magnetstahlsorten hatten folgende Eigenschaften:

	$\mathfrak{B}_r$	$\mathfrak{H}_c$	L
4. Koerzit I⁺	6950	216,0	1 500 000
5. Koerzit III	7100	113,2	804 000

Fig. 7 zeigt, daß die Annäherung durch die Kreisbogen jedenfalls eine hinreichende ist; der Vergleich von 1. mit 4. zeigt besonders deutlich, daß die Kreise nicht konzentrisch sind. Für 4. und 5. ergeben sich folgende Werte:

	K	M	x_0	r	M^2
4. Koerzit I⁺	216,0	134,0	— 103,3	335,5	17 956
5. Koerzit III	113,0	74,2	— 25,6	141,1	5 506

und hieraus

$$G_4 = 22\,990\,,$$
$$G_5 = 13\,740.$$

Zur Übersicht seien die „Leistungen“ und „Güteziffern“ der fünf Magnetstahlsorten nochmals zusammengestellt:

Nr.	Material	Leistung	Güteziffer	Relative Leistung	Relative Güteziffer
1	Chromstahl . . .	$627 \cdot 10^3$	11 340	1	1
5	Koerzit III . . .	$804 \cdot 10^3$	13 740	1,28	1,21
2	Koerzit II . . .	$1272 \cdot 10^3$	21 290	2,03	1,88
4	Koerzit I⁺ . . .	$1500 \cdot 10^3$	22 990	2,39	2,03
3	Koerzit I . . .	$1618 \cdot 10^3$	27 080	2,58	2,39

Zum Schluß sei noch auf folgendes hingewiesen. Da nach den vorliegenden Ausführungen die durch die Gleichungen

$$x = \mathfrak{H},$$
$$y = \frac{\mathfrak{H}_c}{\mathfrak{B}_r} \cdot \mathfrak{B}$$

transformierte Magnetisierungskurve eines Dauermagnetstahles sich mit hinreichender Annäherung durch einen Kreisbogen darstellen läßt, dessen Anfangspunkt durch

$$x_0 = y_0 = -\frac{K^2 - 2M^2}{2(2M - K)}$$

und dessen Radius durch

$$r = (M - x_0)\sqrt{2}$$

gegeben ist, so muß die Magnetisierungskurve $(\mathfrak{B}, \mathfrak{H})$ selbst mit ebensolcher Annäherung durch eine in Hauptachsenlage befindliche Ellipse darzustellen sein; deren Mittelpunkt ist gegeben durch

$$x_0 = -\frac{K^2 - 2M^2}{2(2M - K)},$$

$$y_0 = -\frac{\mathfrak{B}_r}{\mathfrak{H}_c} \cdot \frac{K^2 - 2M^2}{2(2M - K)}.$$

Ihre Achsen sind

$$a = (M - x_0)\sqrt{2} \quad \text{(kleine Achse)},$$

$$b = \frac{\mathfrak{B}_r}{\mathfrak{H}_c}(M - x_0)\sqrt{2}.$$

Oder wenn wir die Koordinaten des Maximumpunktes von $(\mathfrak{H} \times \mathfrak{B})$

$$M = \mathfrak{H}_0,$$

$$M\frac{\mathfrak{B}_r}{\mathfrak{H}_c} = \mathfrak{B}_0$$

setzen und berücksichtigen, daß $K = \mathfrak{H}_c$ ist, so ergibt sich

$$x_0 = -\frac{\mathfrak{H}_c^2 - 2\mathfrak{H}_0^2}{2(2\mathfrak{H}_0 - \mathfrak{H}_c)}, \qquad a = (\mathfrak{H}_0 - x_0)\sqrt{2},$$

$$y_0 = -\frac{\mathfrak{B}_r^2 - 2\mathfrak{B}_0^2}{2(2\mathfrak{B}_0 - \mathfrak{B}_r)} = \frac{\mathfrak{B}_r}{\mathfrak{H}_c} x_0, \qquad b = (\mathfrak{B}_0 - y_0)\sqrt{2} = \frac{\mathfrak{B}_r}{\mathfrak{H}_c} \cdot a$$

und die Ellipse hat die Form:

$$\frac{(\mathfrak{H} - x_0)^2}{a^2} + \frac{(\mathfrak{B} - y_0)^2}{b^2} = 1.$$

Die Berechnung oder geometrische Konstruktion von x_0 aus $\mathfrak{H}_c$ und $\mathfrak{H}_0$ liefert also in einfacher Weise die übrigen Konstanten.

Zusammenfassung. 1. Zur Bewertung der Leistungsfähigkeit eines Dauermagnets dient entweder die Angabe der „Leistung" $L = \mathfrak{H}_c \cdot \mathfrak{B}_r$ oder der „Güteziffer" $G = \frac{1}{8\pi}(\mathfrak{B} \cdot \mathfrak{H})_{\max}$. Letztere Angabe verdient den Vorzug, da sie nicht nur die Remanenz und die Koerzitivkraft, sondern auch die Form der Magnetisierungskurve berücksichtigt.

2. Die Magnetisierungskurven der verschiedensten Dauermagnetstahlsorten zeigen mit großer Annäherung eine bemerkenswerte Symmetrieeigenschaft. Setzt man $x = \mathfrak{H}$ und $y = \frac{\mathfrak{H}_c}{\mathfrak{B}_r}\mathfrak{B}$, so ist die x, y-Kurve symmetrisch in x und y. Infolgedessen erreicht die Funktion $x \times y$ ihr Maximum für $x = y$, d. h. für den Schnittpunkt der x, y-Kurve mit der Geraden unter 45° durch den Anfangspunkt. Folglich erreicht $\mathfrak{B} \times \mathfrak{H}$ sein Maximum für den Schnittpunkt der $\mathfrak{H}, \mathfrak{B}$-Kurve mit der Geraden $y : x = \mathfrak{B}_r : \mathfrak{H}_c$.

3. Hieraus ergibt sich unmittelbar die auch von E. A. Watson angegebene einfache Bestimmung der Güteziffer.

4. Die Magnetisierungskurven der üblichen Dauermagnetstahle können mit genügender Annäherung durch Ellipsen in Hauptachsenlage dargestellt werden, deren Mittelpunkt und Achsen durch Remanenz $\mathfrak{B}_r$, Koerzitivkraft $\mathfrak{H}_c$ und die Werte von $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{H}$ für $(\mathfrak{B} \times \mathfrak{H})_{max}$ ($\mathfrak{B}_0$ und $\mathfrak{H}_0$) bestimmt sind.

Studien zur Berührungselektrizität: Die Ladung von Metallen gegen Dielektrika.

Von **Alfred Coehn** und **Alfred Curs** in Göttingen.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 20. August 1924.)

1. Der Voltaeffekt und die Aufladung der Dielektrika im Hochvakuum. 2. Ladung von Glas und Quarz gegen andere Dielektrika. 3. Metalle gegen verschiedene Dielektrika. 4. Die Umkehrkonzentration bei Amalgamen. 5. Die Größe der Aufladung und ihre Abhängigkeit von der Höhe des Vakuums. 6. Eine Methode, welche die Untersuchung der berührungselektrischen Erscheinungen am Diamant ermöglicht.

1. Die Untersuchung des Voltaeffekts unter weitgehendem Ausschluß von Gasen und von Feuchtigkeit ergibt eine Herabsetzung der Aufladung auf einen geringen Bruchteil der unter gewöhnlichen Umständen gemessenen. Die im Hochvakuum noch verbleibende Potentialdifferenz zweier Metalle ist gegeben durch die Differenz der Austrittsarbeiten P von Elektronen aus den beiden Metallen, wie sie gekennzeichnet ist durch die Gleichung für den photoelektrischen Effekt $\frac{m}{2} v^2 = h\nu - P$. Es ist also der auf die elektrolytische Lösungstension der Metalle zurückzuführende Betrag des Voltaeffekts fortgefallen und ein reiner Elektroneneffekt ist übriggeblieben.

Für die Kenntnis des Mechanismus der Berührungselektrizität [1]) war es von Bedeutung, festzustellen, ob ebenso wie die gegenseitige Aufladung zweier Metalle auch die Aufladung zweier Dielektrika gegeneinander und weiterhin, ob die Aufladung von Metallen gegen Dielektrika durch Entfernung von Gasen und Feuchtigkeit auf einen geringen Betrag herabgesetzt würden. Es zeigte sich, daß das nicht der Fall ist, weder für die Berührungselektrizität zweier Dielektrika noch für die eines Metalls gegen ein Dielektrikum. Wohl aber führte hier die Anwendung des Hochvakuums dazu, daß die unter gewöhnlichen Umständen bis zur Umkehr des Vorzeichens schwankenden Ergebnisse eindeutig und sicher reproduzierbar wurden [2]).

Die Untersuchung hatte sich in einer einfachen Anordnung durchführen lassen, bei der das evakuierte Gefäß selbst den einen Stoff bildete,

[1]) Vgl. das Referat „Kontaktpotential" von A. Coehn, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften I. Berlin, J. Springer, 1922.

[2]) A. Coehn und A. Lotz, ZS. f. Phys. **5**, 242, 1921.

während man den anderen an der Innenwand entlang gleiten lassen konnte. Um die Entfernung der Feuchtigkeitshaut und die Entgasung durch hohe Temperaturen zu ermöglichen, diente als Rohrmaterial „Felsenglas" von Schott und Gen. Gegenüber diesem einen Dielektrikum wurden andere Dielektrika und in einer zweiten Versuchsreihe reine Metalle und Amalgame untersucht. Das Vorzeichen der Ladung erwies sich im Falle zweier Dielektrika ausnahmslos durch die Dielektrizitätskonstanten bestimmt, im Falle Metall/Dielektrikum aber durch den elektrochemischen Charakter der Metalle, d. h. durch ihre Stellung in der Spannungsreihe: Edle Metalle und ihre Amalgame laden sich gegen Felsenglas positiv, unedle Metalle und ihre Amalgame von bestimmter Konzentration ab negativ.

Dieses Verhalten der Metalle weist zur Deutung auf die Auffassung des Glases als Lösungsmittel für positive Metallionen: das unedle Metall bleibt negativ geladen zurück. Schwierigkeiten aber bietet dieser Auffassung die positive Aufladung edler Metalle. Gegenüber wässerigen Lösungen erklärt man die positive Aufladung so, daß unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft Metall in Lösung geht bis über die Konzentration hinaus, bei der Lösungstension und osmotischer Druck sich das Gleichgewicht halten, so daß positive Metallionen aus der Lösung an das Metall abgegeben werden. Diese Auffassung erscheint hier nicht haltbar nach dem Befunde, daß die positive Aufladung eines edlen Metalls gegen Glas durch Anwendung des Hochvakuums nicht vermindert wird. In der Arbeit von Coehn und Lotz werden die gefundenen Tatsachen in folgender Weise gedeutet: Alle Metalle geben infolge ihrer hohen Elektronenkonzentration Elektronen an das sie berührende Dielektrikum ab und laden sich deshalb selbst positiv. Dieser Wirkung überlagert sich eine zweite, welche darauf beruht, daß die Metalle eine Lösungstension gegenüber dem Dielektrikum besitzen, derzufolge sie positive Ionen in das Lösungsmittel entsenden, also selbst negativ geladen zurückbleiben. Die Aufladung, die wir beobachten, ist der aus diesen beiden gegeneinander gerichteten Wirkungen resultierende Effekt. Es laden sich also Metalle von hoher Lösungstension negativ gegen Glas, weil bei ihnen die Ionenabgabe die Elektronenabgabe überwiegt. Metalle, bei welchen Ionenabgabe und Elektronenabgabe beinahe gleich sind, zeigen nur geringe Aufladung. So erklärt es sich, daß Kupfer nur schwache positive Aufladung zeigt, Silber dagegen, bei dem die Wirkung der Lösungstension ganz zurücktritt, sehr starke.

2. Für die Frage, ob ein Metall in Berührung mit einem Dielektrikum leichter Ionen als Elektronen abgibt, kommt nun jedenfalls nicht allein

die Natur des Metalls, sondern auch die Natur des die Elektronen bzw. Ionen aufnehmenden Dielektrikums in Betracht. Um diesen Einfluß kennenzulernen, sollte im Anschluß an die frühere Arbeit die Aufladung der dort ausschließlich gegen Felsenglas geprüften Metalle und Amalgame gegen andere Dielektrika im Hochvakuum untersucht werden [1]). Als Material, dessen Zusammensetzung von der des vorher benutzten möglichst weit abweicht, und das doch die dort bewährte Untersuchungsmethode anzuwenden erlaubt, wurde zunächst Quarzglas verwendet.

An die Hochvakuumleitung wurden mittels eines Glas-Quarzschliffes Quarzröhren von etwa 12 cm Länge und 0,8 cm lichter Weite angesetzt. In diesen wurden vor Untersuchung der Metalle eine Reihe von dielektrischen Stoffen geprüft, von denen sich gezeigt hatte, daß sie, ohne Veränderungen zu erleiden, die hohe Temperatur vertragen, die zur Entgasung von Stoff und Röhren angewendet werden mußte. Nach dem Abschmelzen und Erkalten der Quarzröhren mit diesen Substanzen wurde der Aufladungssinn von Röhre und Substanz wie früher geprüft. Sämtliche untersuchten Dielektrika laden sich im Hochvakuum gegen geschmolzenen Quarz positiv entsprechend ihrer höheren Dielektrizitätskonstante, die nach der von B. Gudden und R. Pohl [2]) benutzten Methode mit ungedämpften Wellen von 450 m Wellenlänge gemessen wurde:

	Aufladungssinn gegen geschmolzenen Quarz	Dielektrizitäts-konstante
Schmirgel	positiv	6,05—6,15
Turmalin	„	6,2 —6,75
Carborund	„	6,5 —6,85
Glas	„	6,5 —6,65
Felsenglas	„	4,9 —5,0
Geschmolzener Quarz . .	—	3,2 —3,5

3. Zur Untersuchung der Aufladung von Metallen gegen Dielektrika wurden von Kahlbaum bezogene reinste Metalle im trockenen Wasserstoffstrom und darauf im Hochvakuum erhitzt. Sie wurden dann zunächst in Röhren aus Felsenglas geprüft — in Wiederholung der Versuche von Coehn und Lotz —, sodann in Quarzröhren und, um noch ein weiteres Dielektrikum heranzuziehen, in solchen aus gewöhnlichem Glas. Da aber dieses während des Evakuierens nicht auf die zur Entgasung der Metalle nötige Temperatur gebracht werden kann, wird zwischen das eigentliche

[1]) Vgl. die Dissertation von A. Curs, Göttingen 1923.
[2]) ZS. f. Phys. **1**, 365, 1920.

Versuchsrohr E (Fig. 1) und den Normalschliff N, also zwischen die Schliffe S_1 und S_2 ein Teil F aus Felsenglas von der dargestellten Form eingefügt. In F befindet sich zunächst das Metall; der Ansatz W dient

Fig. 1.

zum Einleiten des Wasserstoffs. Nach der Entgasung unter Erhitzen von F wird der rechts von S_1 befindliche Teil der Apparatur im Schliff S_1 gedreht, bis die Metalle in das Versuchsrohr E geglitten sind, das schließlich bei A abgeschmolzen wird.

Die folgende Tabelle zeigt den Ladungssinn, den die Metalle beim Gleiten längs der inneren Rohrwand annehmen.

	Quarz	Felsenglas	Glas
Zink	−	−	−
Cadmium	+	−	−
Zinn	+	−	−
Blei	+	+	−
Kupfer	+	+	+
Quecksilber	+	+	+
Silber	+	+	+
Platin	+	+	+

Die Analyse der drei Dielektrika ergab

für Quarz

99,9 Proz.	SiO_2
0,1 „	Rest beim Behandeln mit Flußsäure (größtenteils aus Natrium bestehend)

für Felsenglas

75,20 Proz.	SiO_2
9,30 „	$Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MnO_2$
6,0 „	CaO
9,46 „	K_2O
0,17 „	Na_2O
100,13 Proz.	

für Glas

68,72 Proz.	SiO_2
3,69 „	$Al_2O_3 + Fe_2O_3 + MnO_2$
8,58 „	CaO
4,16 „	K_2O
14,96 „	Na_2O
100,11 Proz.	

Mit der Natur des Dielektrikums ändert sich also der Einschnitt in der Spannungsreihe, zu dessen beiden Seiten die Aufladung der Metalle in verschiedenem Sinne erfolgt.

4. Um in die Reihe auch die Alkalimetalle einbeziehen und zugleich um den allmählichen Übergang mit steigender Konzentration verfolgen zu können, wurden Amalgame untersucht, indem — vom reinen Quecksilber ausgehend — steigende Mengen der verschiedenen Metalle zugesetzt und jedesmal die Aufladung gegen die drei Dielektrika geprüft wurde. Die Herstellung und Abmessung der Amalgame geschah in ähnlicher Weise wie in der früheren Arbeit; Einzelheiten sind aus der Dissertation von A. Curs zu ersehen.

Die Ergebnisse faßt die folgende Tabelle zusammen. Die Bezeichnungen „negativ bis“ und „positiv von“ bedeuten, daß sich der Ladungssinn nur bis zu diesen Werten bzw. von ihnen ab einwandfrei und mit sicherer Reproduzierbarkeit bestimmen ließ. In dem Gebiet zwischen den angegebenen Werten ist das Vorzeichen unsicher oder man findet überhaupt keine Aufladung.

Quecksilber	Quarz		Felsenglas		Glas	
	negativ		negativ		negativ	
Quecksilber mit:	neg. bis Proz.	pos. von Proz.	neg. bis Proz.	pos. von Proz.	neg. bis Proz.	pos. von Proz.
Natrium	7.10^{-5}	4.10^{-5}	3.10^{-5}	$2{,}2.10^{-5}$	9.10^{-6}	5.10^{-6}
Kalium	9.10^{-5}	6.10^{-5}	5.10^{-5}	3.10^{-5}	$1{,}2.10^{-5}$	7.10^{-6}
Zink	1.10^{-3}	8.10^{-4}	1.10^{-4}	8.10^{-4}	7.10^{-5}	3.10^{-5}
Cadmium	—	jede Konzentration	4	3,7	5.10^{-2}	1.10^{-2}
Zinn	—	„	10	8	9.10^{-2}	5.10^{-2}
Blei	—	„	—	jede Konzentration	$1{,}2.10^{-1}$	8.10^{-2}
Silber	—	„	—	„	—	jede Konzentration

Es zeigt sich also die Anwesenheit z. B. von Zink im Quecksilber durch die Aufladung gegen Glas bei einem Gehalt zwischen $3 . 10^{-5}$ und $7 . 10^{-5}$ Proz. Durch die Änderung der elektromotorischen Kraft gegen eine Normalelektrode konnte Crenschaw[1]) die Anwesenheit von $1 . 10^{-5}$ bis $1 . 10^{-6}$ Proz. Zink feststellen; nach derselben, aber verbesserten Methode wiesen Tammann und Jander[2]) $1 . 10^{-6}$ bis $1 . 10^{-7}$ Proz. Zink nach. Allen diesen Methoden überlegen ist die Empfindlichkeit gegenüber dem Sprudeleffekt; hier zeigt sich die Anwesenheit von Zink im Quecksilber bereits bei einem Gehalt von $1{,}3 . 10^{-8}$ Proz.[3]).

Man ersieht aus der Tabelle, daß die Natur des Dielektrikums bestimmend ist für die Lage des Einschnittes in der Reihe der Metalle, von dem ab der Ladungssinn des Quecksilbers sich umkehrt.

[1]) Crenschaw, Journ. phys. chem. **14**, 158, 1920.
[2]) G. Tammann und Jander, ZS. anorg. Chem. **124**, 105, 1922.
[3]) A. Coehn und E. Duhme, ZS. f. Phys. **27**, 358, 1924.

5. Die angewendete Methode ergibt in ihrer einfachen Form nur den Ladungssinn, erlaubt aber keine Angabe über die relativen Größen der Aufladungen. Die Frage, ob weitgehender Ausschluß von Gasen und Feuchtigkeit die Aufladung eines Dielektrikums gegen ein anderes oder gegen ein Metall ähnlich herabsetzt wie das beim Voltaeffekt zwischen zwei Metallen geschieht, fand in allen Fällen eine verneinende Antwort. Um zu einem Urteil über den Zusammenhang zwischen der Größe der Aufladung und der Höhe des Vakuums zu gelangen, wurde die Aufladung in folgender Form gemessen. Das Glas- oder Quarzrohr mit dem Quecksilber bzw. Amalgam wurde durch einen Elektromotor in langsamem, immer gleichem Tempo so um das eine festgehaltene Ende im Dreiviertelkreise hin- und zurückgedreht, daß das Quecksilber etwa achtmal in der Minute erst nach dem einen, dann nach dem anderen Ende zu glitt. Dabei befand sich das Ende, um welches die Drehung erfolgte, in einem eng anschließenden mitbewegten Drahtgeflecht, welches mit dem Wulf-Elektrometer verbunden war. Der Ausschlag des Elektrometers, der in der Projektion auf einem Schirm beobachtet wurde, zeigte also, wenn das Quecksilber an der im Drahtkäfig befindlichen Seite war, die Ladung des Metalls, wenn an der anderen Seite, die Ladung der Glaswand an.

Die für jeden Fall erreichbaren maximalen Ausschläge waren gut reproduzierbar und unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre, wenn das evakuierte, das Quecksilber bzw. Amalgam enthaltende Rohr vor der Messung mehrmals durch eine entleuchtete Flamme gezogen war. Zwanzig aufeinanderfolgende Messungen ergaben als Aufladung reinen Quecksilbers 30,3, 30,5, 30,5, 30,0, 30,0, 30,0, 30,7, 30,3, 30,3, 30,0, 30,5, 30,5, 30,3, 30,3, 30,3, 30,0, 30,0, 30,5, 30,0, 30,0, im Mittel 30,25 Skalenteile, die 121 Volt entsprechen. Die Genauigkeit der Ablesungen ist $\pm$ 0,2, die größte Abweichung vom Durchschnitt 0,45 Skalenteile $=$ 1 — 1,5 Volt. Bei starker Luftfeuchtigkeit zeigte das Rohr zunächst weit geringere Aufladung, die nach dem Ableuchten, während das Rohr noch warm gemessen wurde, anstieg, um dann einen maximalen Wert anzunehmen, der in trockener Luft bis zu sieben Stunden konstant blieb. Das folgende Diagramm (Fig. 2) gibt den Verlauf bei feuchter Atmosphäre. Der erste Wert gilt für das nicht abgeleuchtete Rohr, die folgenden zeigen den Anstieg bei jeder Aufladung, die annähernd eine Stunde währende Konstanz und den dann einsetzenden Abfall der Aufladungen.

So war es möglich, den Einfluß der Höhe des Vakuums auf die Größe der Aufladungen zu untersuchen. Eine Anzahl gleich großer

Röhren aus Felsenglas wurden mit je 40 g reinen Quecksilbers gefüllt, an die Hochvakuumleitung angesetzt und nacheinander nach Erreichung verschieden hohen Vakuums abgeschmolzen. Die Aufladung des Quecksilbers war bei einem Vakuum von

5	4	2	1	0,5	$1 . 10^{-2}$	$1 . 10^{-7}$ mm
8	10	20	30	40	64	76 Skalenteile.

Fig. 3 gibt den Anstieg der Aufladung mit fortschreitender Evakuierung wieder. Man erkennt, daß die Entfernung von Gasen und von

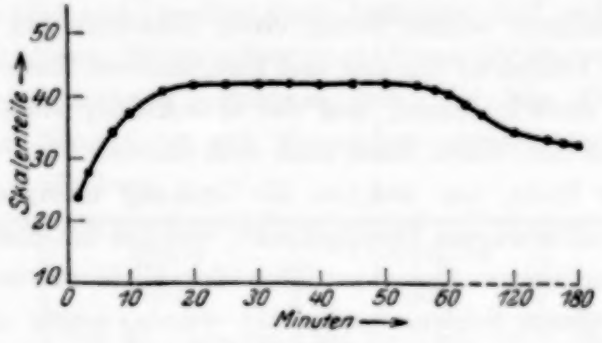


Fig. 2.

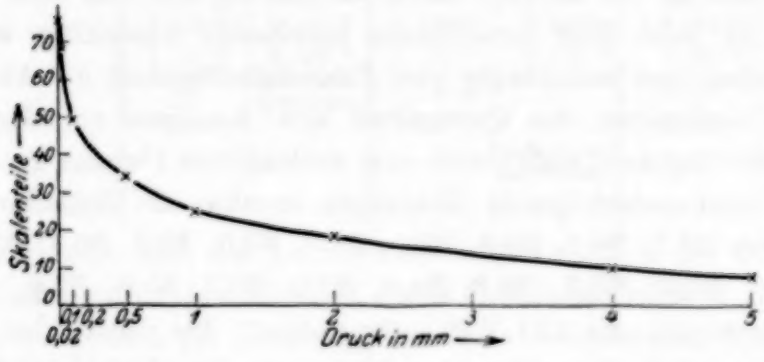


Fig. 3.

Feuchtigkeit den entgegengesetzten Einfluß hat wie beim Voltaeffekt. Es erscheint hiernach ausgeschlossen, zur Deutung der Aufladung die Mitwirkung einer Feuchtigkeitsschicht oder des Sauerstoffs heranzuziehen.

6. Die negative Aufladung unedler Metalle gegen Dielektrika ist nach der oben wiedergegebenen Auffassung auf die Lösungstension des Metalls gegenüber dem Dielektrikum zurückzuführen. Amalgame unedler Metalle zeigen gegen verschiedene Dielektrika bei um so geringerer Konzentration die dem unedlen Metall entsprechende negative Ladung, je aufnahmefähiger das berührende Dielektrikum für die Ionen des unedlen Metalls ist. So läßt Cadmium die positive Ladung des reinen Queck-

silbers gegen gewöhnliches Glas zu negativer übergehen bei etwa 0,01 Proz., gegen Felsenglas erst bei 4 Proz. und gegen Quarz überhaupt nicht. Die Reihenfolge der drei Dielektrika bleibt dieselbe auch gegenüber Metallen höherer Lösungstension, von denen bereits Zink bei einem Gehalt von $1 \cdot 10^{-3}$ Proz. die Ladung des Amalgams auch gegen Quarz negativ macht. Es erschien von besonderem Interesse, ein Dielektrikum zu untersuchen, von dem von vornherein nicht anzunehmen ist, daß es Metalle in Form positiver Ionen aufnimmt: Diamant.

Dafür mußte die Methode so abgeändert werden, daß sie die Aufladung sehr kleiner Stücke eines Dielektrikums gegen die Amalgame zu prüfen erlaubte.

Ein kleines Stück des zu prüfenden Dielektrikums wird (Fig. 4) an einer Schlinge aus dünnem Platindraht innerhalb eines von *A* aus zu evakuierenden Gefäßes gehalten, das durch den Schliff *S* geöffnet werden kann. Der Platindraht wird von einem stärkeren Draht getragen, der durch das eingekittete Bernsteinstück *B* zum Wulf-Elektrometer *W* geführt ist. Am Boden des Gefäßes befindet sich ein Schälchen *F* aus Elektrolyteisen, in welches aus dem Rohr *R* reines Quecksilber oder Amalgam in der früher beschriebenen Weise eingebracht werden kann. Beim Evakuieren der Apparatur steigt Quecksilber aus dem Gefäß *G* durch das Rohr *C* von Barometerlänge und man kann durch Heben und Senken des Gefäßes *G* das Schälchen *F* auf- und abbewegen, so daß das vom Platindraht gehaltene Dielektrikum in den Inhalt des Schälchens eintaucht bzw. von ihm getrennt wird. Die Drahtschlinge allein ergab dabei keine am Elektrometer wahrnehmbare Aufladung.

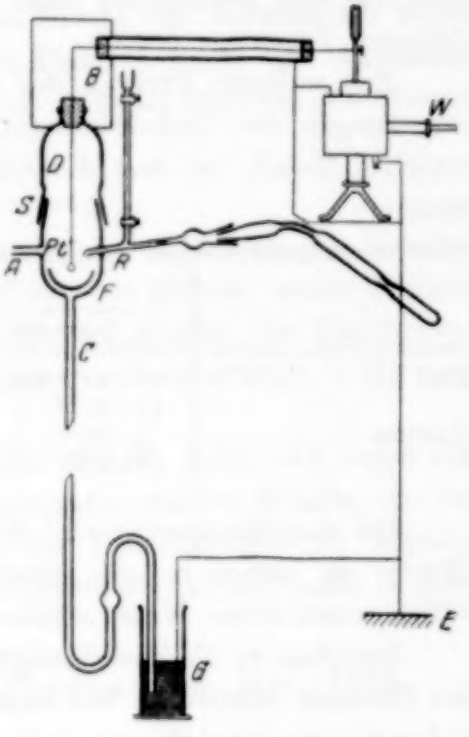


Fig. 4.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurden zunächst Stücke der vorher in Röhrenform benutzten Dielektrika verwendet, die in Gestalt und Größe dem zur Verfügung stehenden Diamant möglichst nahe kamen. Der durchbohrte Diamant (0,0905 g; etwa 2,5 . 3,7 . 4,4 mm) war derselbe, der früher zur Untersuchung der Beziehung zwischen der

Steighöhe von Flüssigkeiten bei der Elektrophorese und der Dielektrizitätskonstante gedient hatte[1]). Entsprechende Stücke von gewöhnlichem Natronglas, Felsenglas und Quarz wurden ebenso wie später der Diamant längere Zeit in heißer Chromschwefelsäure belassen, dann mehrfach in doppelt destilliertem Wasser gewaschen und mit angesetztem Phosphorpentoxydgefäß mehrere Stunden erhitzt — auf höchstens 350° zur Vermeidung der Graphitbildung beim Diamant. Dann wurden sie noch heiß mit Hilfe einer Pinzette in die Drahtschlinge und durch Aufsetzen des Schliffes S in das mit der Luftpumpe in Verbindung stehende Untersuchungsgefäß gebracht. Gewöhnliches Natronglas, Felsenglas und Quarz luden sich im Hochvakuum wie in den früheren Versuchen gegen reines Quecksilber negativ, ebenso gegen Silberamalgam. Wurden aber in das Eisenschälchen die Amalgame von Zink oder Natrium gebracht, so fanden sich die drei Dielektrika nach der Trennung vom Metall wie in den früheren Versuchen positiv.

Zur weiteren Prüfung der Brauchbarkeit der Methode wurden Bestimmungen der Umkehrkonzentration wiederholt, d. h. des Gehalts an unedlem Metall, bei dem die Aufladung des Quecksilbers das Vorziehen ändert:

	Kehrt die Ladung um gegen		
	Quarz bei	Felsenglas bei	Glas bei
Zink	$1 \cdot 10^{-3}$ Proz.	$1 \cdot 10^{-4}$ Proz.	$8 \cdot 10^{-5}$ Proz.
	($1 \cdot 10^{-3}$ „)	($1 \cdot 10^{-4}$ „)	($7 \cdot 10^{-5}$ „)
Natrium	$7 \cdot 10^{-5}$ „	$1 \cdot 10^{-5}$ „	$1 \cdot 10^{-5}$ „
	($7 \cdot 10^{-5}$ „)	($3 \cdot 10^{-5}$ „)	($0{,}9 \cdot 10^{-5}$ „)

Die eingeklammerten sind die nach der früheren Methode gefundenen Werte; sie stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den jetzt auf so völlig verschiedene Weise erhaltenen.

Nachdem so die Zuverlässigkeit der Methode festgestellt war, wurde der Diamant untersucht mit dem Ergebnis, daß es überhaupt nicht gelang, ihn positiv zu laden. Diamant lädt sich wie gegen reines Quecksilber und Silberamalgam auch gegen die Amalgame von Zink und Natrium negativ. Auch Anreicherung des Amalgams an Alkalimetall führt nicht zur Umkehr des Ladungssinnes. Um zu prüfen, ob dabei die kristallinische Struktur des Diamants von wesentlicher Bedeutung sei, wurde die Aufladung von kristallisiertem Quarz mit der von Quarzglas

[1]) A. Coehn und U. Raydt, Über die quantitative Gültigkeit des Ladungsgesetzes für Dielektrika. Ann. d. Phys. **30**, 777, 1909.

verglichen: beide verhielten sich gleich; derselbe geringe Zusatz von Alkalimetall zum Quecksilber bewirkte Umkehr des Ladungssinnes.

Noch einige andere Dielektrika, deren Oberflächen nach Möglichkeit gereinigt und getrocknet waren, wurden untersucht:

Es lädt sich das Dielektrikum	bei der Berührung mit			
	Quecksilber	Silberamalgam	Zinkamalgam	Natriumamalgam
Diamant	negativ	negativ	negativ	negativ
Quarz	"	"	positiv	positiv
Felsenglas	"	"	"	"
Natronglas	"	"	"	"
Ebonit	"	"	"	"
Siegellack	"	"	"	"
Bernstein	"	"	"	"

Alle untersuchten Dielektrika verhalten sich also im Hochvakuum qualitativ gleich: sie werden durch den Zusatz von Metallen mit hoher Lösungstension positiv geladen. Nur im Diamant wurde eine Ausnahme gefunden entsprechend der Auffassung, daß er keine positiven Metallionen aufnimmt.

Zusammenfassung.

Die im Hochvakuum sicher reproduzierbare Aufladung von Metallen gegen Dielektrika hängt ab: a) von der Natur des Metalls: seiner Stellung in der Spannungsreihe, d. h. seiner Tendenz zur Abgabe von Elektronen; b) von der Natur des Dielektrikums: seiner Aufnahmefähigkeit für positive Metallionen.

Quecksilber und die Amalgame edler Metalle laden sich gegen alle untersuchten Dielektrika positiv; die Amalgame unedler Metalle, von bestimmter, bei jedem Dielektrikum anderer Konzentration ab, negativ. Gegen Diamant laden sich auch die Amalgame der Alkalimetalle in allen Konzentrationen positiv.

Göttingen, Photochem. Abt. d. Physikal.-chem. Inst., 1923.

Über den Dopplereffekt beim Übergang von der Resonanzfluoreszenz zur Spiegelung[1]).

Von **W. Rump** in Göttingen.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 3. September 1924.)

Es wird nachgewiesen, daß bei der Resonanzfluoreszenz die reemittierte Linie eine größere Dopplerbreite hat als die einfallende Linie, wenn die sekundäre Resonanzlampe eine höhere Temperatur hat als die primäre Resonanzlampe. Bei der Spiegelung hingegen ist die reflektierte Strahlung nicht verbreitert, einerlei ob die Reflexion an einem Glas, Metall oder am Quecksilberdampf erfolgt. Die Untersuchung des Dopplereffektes gibt eine Möglichkeit, den Übergang von der Fluoreszenz zur Spiegelung direkt zu verfolgen.

Aus den Woodschen Versuchen über die Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers[2]) ist bekannt, daß von dem Licht der Linie 2536,7 Å, wie sie die Quecksilberbogenlampe aussendet, von kaltem Hg-Dampf nur ein schmaler Streifen absorbiert wird. Dieses Licht wird von den absorbierenden Atomen bei niederen Drucken restlos nach allen Seiten wieder ausgestrahlt. Wie Wood ferner festgestellt hat, nimmt bei einer Steigerung des Druckes und der Temperatur die Stärke des reemittierten Lichtes zunächst zu, erreicht bei einem Druck, der einer Temperatur von etwa 100° entspricht, einen Maximalbetrag und geht bei noch höheren Drucken und entsprechenden Temperaturen wieder zurück. Dieser Gang ist als eine Überlagerung von zwei Effekten zu erklären. Einmal wird bei einer Drucksteigerung die Breite des absorbierten Streifens der einfallenden Spektrallinie vergrößert. So kann von den vorhandenen Atomen eine größere Lichtmenge aufgenommen und wieder ausgestrahlt werden. Infolge der Drucksteigerung des Quecksilberdampfes werden andererseits die freien Weglängen der Moleküle bedeutend geringer, so daß bei den zahlreicher erfolgenden Zusammenstößen der angeregten Atome viel häufiger auslöschende Stöße zweiter Art stattfinden können. Da die erregende Strahlung der Quecksilberlampe meist stark selbstumgekehrt ist, wird sich zunächst der erste Effekt in stärkerem Maße bemerkbar machen. Bei weiterer Steigerung des Druckes werden aber

---

[1]) Auszug aus der Göttinger Dissertation.

[2]) Wood, Phys. ZS. **10**, 425, 1909; **13**, 353, 1912. Phil. Mag. **23**, 689, 1912; **32**, 329, 1916.

die freien Weglängen der angeregten Atome sehr klein, so daß dann der zweite Effekt den ersten überwiegt, und bald keine merklichen Intensitäten mehr ausgestrahlt werden. Bei noch weiterer Erhöhung des Druckes erfolgt schließlich ein Wiederansteigen der Stärke des reemittierten Lichtes. Jetzt erhält man aber keine diffuse Fluoreszenz mehr, sondern eine regelmäßige optische Reflexion.

Auch aus Untersuchungen mit polarisiertem Licht geht hervor, daß bei niederen und hohen Drucken zwei verschiedene Effekte vorliegen. Regt man die Resonanzfluoreszenz mit linear polarisiertem Licht an, so ist bei niederen Drucken das reemittierte Licht zum großen Teil gleichfalls linear polarisiert. Beim Übergang zu höheren Drucken wird dann das Resonanzlicht depolarisiert. Bei der Spiegelung hingegen ist das reflektierte Licht bei Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht, im allgemeinen elliptisch polarisiert, wie es die Fresnelschen Gleichungen der metallischen Reflexion verlangen.

Der grundlegende Unterschied zwischen den genannten Erscheinungen besteht in folgendem: Bei niederen Drucken, bei denen Fluoreszenz beobachtet wird, ist man berechtigt, anzunehmen, daß die einzelnen Atome bei der Absorption und Reemission des Lichtes voneinander praktisch unabhängig sind. Dagegen werden bei der Spiegelung eine große Zahl von Resonatoren durch die einfallende Welle gleichzeitig zu Schwingungen angeregt, die in fester Phasenbeziehung zu dem einfallenden Licht stehen. Von diesen Resonatoren wird dann das Licht in Kugelwellen wieder ausgesandt. Dabei sind die Wellen wegen der Phasenbeziehungen interferenzfähig. Deshalb entsteht überall dort durch Interferenz Dunkelheit, wo wir es nach den Gesetzen der Spiegelung erwarten, und nur der reflektierte Strahl bleibt ungeschwächt bestehen.

Die genannte Verschiedenheit der Prozesse der Fluoreszenz und Spiegelung läßt erwarten, daß bei geeigneter Anregung der Fluoreszenz eine Veränderung des reemittierten Lichtes durch den Dopplereffekt der ausstrahlenden einzelnen Atome eintreten kann, während bei der Spiegelung dieser Effekt wegfallen muß. Herr Dr. Waller in Upsala hat, angeregt durch den Plan dieser Untersuchung, diese qualitativen Überlegungen quantitativ rechnerisch behandelt. Das Resultat seiner Rechnung, das er uns in freundlicher Weise bekannt gegeben hat, zeigt, daß in der Tat mit wachsender Raumdichte der Resonatoren der Dopplereffekt sich wegmittelt und nur statistische Schwankungen einer größeren Zahl von benachbarten Resonatoren eine Änderung der Halbwertsbreite hervorrufen können.

Neben dieser auf klassischer Überlegung fußenden Betrachtung muß man neuerdings noch eine andere Überlegung berücksichtigen, nach der es möglich ist, daß auch bei der Spiegelung eine Änderung der Wellenlänge eintreten kann. Compton hat gezeigt, daß bei der Zerstreuung von Röntgenstrahlen an Elementen leichten Atomgewichtes mit locker gebundenen Elektronen eine Wellenlängenänderung eintritt. Nach Compton[1]) und Debye[2]) geht hierbei der Effekt so vor sich, daß bei der quantenhaften Zerstreuung von Röntgenlicht die Energie der einfallenden Welle zum Teil in kinetische Energie des zerstreuenden Elektrons verwandelt wird, während der Rest als Energie der zerstreuten Welle weitergeht. Nach dem Satz von der Erhaltung des Impulses teilt sich der Impuls der einfallenden Welle gleichfalls in die Impulskomponenten des Elektrons und der zerstreuten Welle. Bildet die Beobachtungsrichtung einen Winkel θ mit dem einfallenden Strahl, so beträgt die aus diesem Ansatz berechnete Änderung der Wellenlänge:

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{m \cdot c} \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

oder nach Einsetzen der Werte für h, c und m für ein Elektron:

$$\Delta\lambda = 0{,}0484 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} \text{ Å}.$$

Im vorigen Jahre ist von Ross nachgewiesen, daß offenbar bei der Spiegelung von sichtbarem Licht an Metallen eine Wellenlängenänderung nicht vorliegt, die für das Vorhandensein von freien Elektronen sprechen würde. Bei der Reflexion von ultraviolettem Licht an einem Metalldampf sind naturgemäß erst recht keine freien Elektronen vorhanden, da die Frequenz des einfallenden Lichtes nicht groß genug ist, um das Gas zu ionisieren.

Die gleichen Überlegungen, wie sie Compton und Debye angestellt haben, gelten aber auch für die Zerstreuung des Lichtes an Atomen. Da jedoch das leichteste Atom, der Wasserstoff, schon 1800 mal schwerer ist als ein Elektron, muß der Effekt bei der Zerstreuung an Atomen nach der oben angegebenen Formel mindestens 1800 mal kleiner sein als bei der Zerstreuung an Elektronen. Man erhält so nur eine minimale Änderung der Wellenlänge von

$$\Delta\lambda = 3{,}2 \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} \cdot 10^{-5} \text{ Å},$$

[1]) Vgl. Ross, Proc. Nat. Ac. of Sc. **9**, 246, 1923.
[2]) Debye, Phys. ZS. **24**, 161. 1923.

so daß ein solcher Effekt sich selbst beim Wasserstoff der Beobachtungsmöglichkeit entzieht.

Wenn so der eigentliche Comptoneffekt bei der Zerstreuung und Spiegelung von sichtbarem Licht keine Rolle spielen kann, so ist doch zu bedenken, daß prinzipiell bei der Rechnung, die diesem Effekt zugrunde liegt, die zerstreuende Wirkung der Elektronen und der Atome als unabhängige Elementarereignisse behandelt werden. Man könnte geneigt sein, auch bei der Spiegelung Ähnliches anzunehmen, wenngleich die Erscheinung der Interferenz, die in der Reflexion zum Ausdruck kommt, dann ganz unverständlich ist. Liegen aber solche, voneinander unabhängige Elementarereignisse vor, dann müßte der Dopplereffekt in gleicher Weise bei der Spiegelung wie bei der Fluoreszenz nachzuweisen sein.

Bevor die Versuchsanordnung beschrieben wird, mit deren Hilfe sich entscheiden läßt, ob solche unabhängige Erscheinungen vorliegen, seien noch einige weitere Überlegungen angeführt über die selektive Absorption, die zum Nachweis der Wellenlängenänderung benutzt werden soll, und über die Größe der durch den Dopplereffekt der leuchtenden Moleküle hervorgerufenen Änderung der Wellenlänge. Läßt man, wie schon eingangs beschrieben, das von der Hg-Lampe ausgehende Licht der Linie 2536,7 Å auf ein evakuiertes Quarzgefäß fallen, das nur einige Tropfen Quecksilber enthält, so wird dieses Gefäß selbst zu einer monochromatischen Lichtquelle, die nur die Linie 2536,7 aussendet. Die Halbwertsbreite dieser Linie ist vollkommen bestimmt durch die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der leuchtenden Quecksilberatome und stimmt überein, wie Malinowski[1]) nachgewiesen hat, mit der von Lord Rayleigh aus der Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle berechneten Halbwertsbreite. Hieraus kann man folgern, daß die Verbreiterung, die unter diesen Bedingungen durch Strahlungs- und Stoßdämpfung entsteht, klein ist gegenüber der durch den Dopplereffekt hervorgerufenen Breite der Linie. Mit anderen Worten bedeutet diese Tatsache, daß alle Hg-Atome nur auf einen äußerst schmalen Frequenzbereich ansprechen. Dieser Bereich stimmt überein mit der Frequenz, die ihnen bei ihrer Bewegung relativ zur primären Lichtquelle als ihre Ruhfrequenz erscheint. Lassen wir die von dieser Lichtquelle, die wir mit Wood als primäre Resonanzlampe (R_I) bezeichnen wollen, ausgehenden Strahlen auffallen auf ein zweites Resonanzgefäß (R_{II}), so werden auf den zentralen Teil der

[1]) Malinowski, Ann. d. Phys. **44**. 935, 1914.

Linie 2536,7 nur die Atome in der sekundären Resonanzlampe ansprechen können, die keine Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Normalen der einfallenden Welle haben. Betrachtet man jetzt R_{II} unter einem Winkel von 90° zur Richtung der erregenden Strahlung, so werden die Atome, die den Kern der Linie absorbiert haben, in der Blickrichtung alle möglichen Geschwindigkeitskomponenten besitzen. Bei Anregung der Fluoreszenz mit einer unendlich schmalen Linie erhält man demnach bei einer Betrachtung von der Seite eine Spektrallinie mit der vollen Dopplerverbreiterung. Die gleiche Überlegung gilt in ähnlicher Weise für jeden Bereich der anregenden Linie. Nur ist zu bedenken, daß, je größer der Abstand der erregenden Frequenz von dem Kern der Linie ist, um so weniger Atome vorhanden sein werden, welche die betreffende Frequenz als ihre Ruhfrequenz ansehen, da die großen Geschwindigkeitskomponenten in Richtung der Wellennormalen, welche die Moleküle haben müssen, um diese Frequenzen absorbieren zu können, relativ selten sind. Deshalb werden bei der Resonanzfluoreszenz die Strahlen, die in Richtung der einfallenden Welle zurückgesandt werden, eine geringere Halbwertsbreite aufweisen als die einfallende Linie. Wie aus obigen Überlegungen hervorgeht, hat die Intensitätsverteilung des einfallenden primären Resonanzlichtes nur Einfluß auf die Stärke der in R_{II} angeregten sekundären Resonanz, nicht aber auf die Halbwertsbreite derselben, die nur abhängig ist von der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle in R_{II} und dem Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Beobachtungsrichtung. Läßt man das von R_I ausgehende Licht durch ein Absorptionsgefäß gehen, das Quecksilberdampf gleichen Druckes und gleicher Temperatur enthält wie die primäre Resonanzlampe, bevor es auf R_{II} fällt, so wird die Intensität des Lichtes, das durch das Absorptionsgefäß hindurchgegangen ist, wesentlich geschwächt. Gleichzeitig erhält man wegen der selektiven Absorption eine Veränderung der Intensitätsverteilung. Da die Ränder wesentlich schlechter absorbiert werden als die Mitte, so erhält man für die Verteilung der Intensität statt der Glockenform, die der Verteilung des von R_I ausgehenden Lichtes entspricht, eine typisch selbstumgekehrte Linie. Malinowski[1]) hat die Intensitätsverteilung der Resonanzlinie, die durch ein Absorptionsgefäß hindurchgegangen ist, berechnet und aus seiner Rechnung das anschauliche Bild der Fig. 1 für das Absorptionsvermögen des Quecksilberdampfes erhalten. Hierin sind dargestellt: die Intensitätsverteilung der Resonanzlinie (Kurve I) und die Intensitäts-

[1]) l. c.

verteilung des Resonanzlichtes nach dem Durchgang durch eine bei Zimmertemperatur gesättigte Quecksilberdampfschicht von 0,5 cm (Kurve II), 1 cm (Kurve III) und 2 cm Dicke (Kurve IV).

Wie schon erwähnt, ist die Breite des von R_{II} ausgehenden Lichtes nur abhängig von der mittleren Geschwindigkeit der Hg-Atome in R_{II}. Für die Halbwertsbreite einer Spektrallinie, deren Breite nur bedingt ist durch den Dopplereffekt der leuchtenden Moleküle, hat Lord Rayleigh folgende Formel aufgestellt:

$$\Delta\lambda = 3{,}581 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda_0 \cdot \sqrt{\frac{T}{m}}.$$

Hierin ist T die absolute Temperatur und m das Molekulargewicht des leuchtendes Gases. Es verhalten sich demnach die Halbwertsbreiten der von einer Resonanzlampe bei verschiedenen Temperaturen ausgehenden Spektrallinien wie die Wurzeln aus den absoluten Temperaturen:

$$\frac{\Delta\lambda_1}{\Delta\lambda_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}.$$

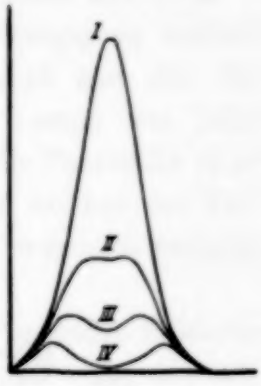


Fig. 1.

Die folgende Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die aus dieser Formel berechnete Halbwertsbreite der von R_{II} ausgehenden Resonanzlinie bei verschiedenen Temperaturen wieder. In der ersten Spalte steht die Temperatur (t) in Graden nach Celsius, in der zweiten die Halbwertsbreite ($\Delta\lambda$) und in der dritten das Verhältnis der Halbwertsbreite bei der betreffenden Temperatur zu der bei Zimmertemperatur $\left(\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_{20}}\right)$.

Tabelle 1.

t	$\Delta\lambda$	$\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_{20}}$
20°	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$ Å	1,
100	$1{,}24 \cdot 10^{-3}$	1,128
200	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	1,271
300	$1{,}54 \cdot 10^{-3}$	1,398
400	$1{,}67 \cdot 10^{-3}$	1,516
500	$1{,}79 \cdot 10^{-3}$	1,624
20 (Al)	$2{,}99 \cdot 10^{-3}$	2,722

In der letzten Zeile obiger Tabelle befinden sich noch Angaben über die Breite, welche die Linie 2536,7 haben würde, wenn sie von Aluminium-

Atomen gestreut wird, wobei die Voraussetzung gemacht ist, daß die Al-Atome sich bei der Zerstreuung nicht gegenseitig beeinflussen und der Al-Dampf Zimmertemperatur hat.

Wie aus obiger Tabelle hervorgeht, ist die Änderung der Wellenlänge zwar nur gering, aber doch nachweisbar, wenn man als Spektralapparat hohen Auflösungsvermögens das Absorptionsgefäß benutzt und empfindliche Photometer verwendet. Setzt man in den Strahlengang hinter R_{II} ein Absorptionsgefäß, so muß sich das Verhältnis der von R_{II} ausgehenden Intensität der Resonanzstrahlung zu der durch das Absorptionsgefäß hindurchgegangenen Lichtstärke mit wachsender Temperatur in R_{II} stetig verkleinern. Anstatt die Intensität des von R_{II} ausgehenden Lichtes ohne und mit Absorptionsgefäß zu messen, kann man auch so verfahren, daß man das Absorptionsgefäß abwechselnd vor und hinter

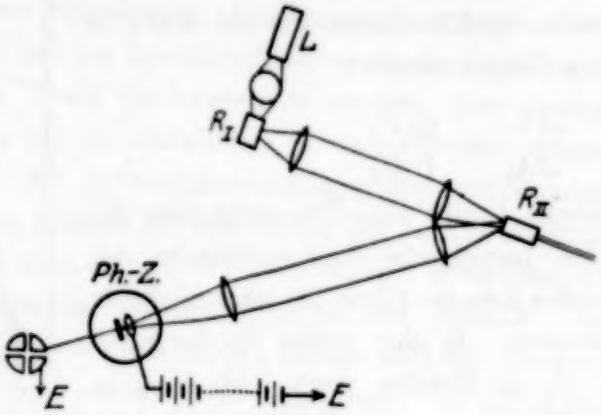


Fig. 2.

die sekundäre Resonanzlampe setzt, die so erhaltenen Lichtstärken mißt und diese relativen Maßzahlen miteinander vergleicht.

Nach diesen Vorbemerkungen mag die Versuchsanordnung (vgl. Fig. 2) beschrieben werden, die geeignet erschien, die erwähnte Änderung der Halbwertsbreite festzustellen. Der Lichtbogen einer wassergekühlten Quarzquecksilberbogenlampe (L) wird durch ein schwaches Magnetfeld an die vordere Wandung der Lampe gedrückt, und diese Stelle der Lampe durch eine Quarzkugel auf die Vorderfläche der primären Resonanzlampe (R_I) abgebildet. Das von R_I ausgehende Licht wird zunächst durch eine Quarzlinse parallel gemacht und durch eine weitere Quarzlinse auf die sekundäre Resonanzlampe (R_{II}) geworfen. Das Licht der sekundären Resonanzlampe wird gleichfalls zunächst parallel gemacht und alsdann auf die lichtempfindliche Platte einer Photozelle (Ph. Z.) fokussiert. Ein Absorptionsgefäß konnte abwechselnd in den parallelen

Strahlengang vor und hinter R_{II} gestellt werden. Die benutzte Photozelle hatte als lichtempfindliche Schicht eine Magnaliumplatte, die in einer Wasserstoffatmosphäre von 12 bis 20 cm Quecksilberdruck stand. Der von dem auffallenden Licht ausgelöste Photostrom wurde durch Stoßionisation verstärkt. Die an dem Anodenring angelegten Spannungen schwankten zwischen 1200 und 2000 Volt, je nach dem Wasserstoffdruck und dem Grade der gewünschten Verstärkung des Photostromes. Die Kathode war mit einem Quadrantenpaar eines Quadrantelektrometers verbunden. Gemessen wurde die Aufladezeit zwischen zwei festen Marken und diese umgekehrt proportional der Intensität gesetzt.

Die Stärke des Photostromes war größeren Schwankungen unterworfen, als man es nach dem ruhigen Brennen der Hg-Lampe erwarten sollte; das hat offenbar seinen Grund in den Veränderungen in der Intensitätsverteilung der von der Lampe ausgehenden Linie 2536,7 Å.

Um das Ergebnis der Messungen möglichst unabhängig zu machen von den Intensitätsschwankungen der Quecksilberlampe und den Ermüdungserscheinungen der Photozelle, brannte die Lampe vor jeder Versuchsreihe erst längere Zeit; gleichzeitig unterlag die Photozelle einer Vorbelichtung. Eine ausgearbeitete Nullmethode, bei welcher der Einfluß dieser Schwankungen ausgeschaltet wurde, mußte wegen zu geringer Empfindlichkeit wieder aufgegeben werden.

Bezeichnet man mit J_1 die Intensität des in die Photozelle fallenden Lichtes und mit t_1 die Aufladezeit des Elektrometers, wenn das Absorptionsgefäß vor R_{II} steht, mit J_2 bzw. t_2 die entsprechenden Größen, wenn das Absorptionsgefäß hinter R_{II} steht, so wurden Meßreihen von ungefähr 20 Messungen durchgeführt, bei denen abwechselnd J_1 und J_2 gemessen wurden. Die aus diesen Meßreihen gebildeten Mittelwerte sind in den Tabellen angegeben.

Es war zunächst festzustellen, ob sich mit der beschriebenen Anordnung eine Änderung der Halbwertsbreite des zerstreuten Lichtes feststellen läßt, wenn man lediglich die Temperatur der zerstreuenden Quecksilberatome erhöht, ohne gleichzeitig den Druck in R_{II} zu vergrößern. In der folgenden Tabelle 2 sind die Ergebnisse der zu diesem Zweck gemachten Meßreihen übersichtlich zusammengestellt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß mit wachsender Temperatur der zerstreuenden Resonatoren das Verhältnis $J_1 : J_2$ immer kleiner wird, d. h. die Halbwertsbreite des zerstreuten Lichtes wächst. Damit ist bewiesen, daß die Halbwertsbreite des zerstreuten Lichtes abhängig ist von der Wärmebewegung der zerstreuenden Resonatoren.

Zu diesen Messungen ist noch zu bemerken, daß sie, besonders bei den höheren Temperaturen, wegen der Länge der Beobachtungsdauer und der in diesen Zeiten nicht zu vermeidenden Schwankungen in der Intensität der Quecksilberlampe, nicht als quantitative, sondern nur als qualitative

Tabelle 2.

Temperatur in R_{II}	t_1 Sek.	t_2 Sek.	$J_1 : J_2$
20°	81,5	40,8	100 : 199
200	82,9	36,2	100 : 229
330	84,1	35,9	100 : 234

Messungen zu bewerten sind. Überraschend ist der große Intensitätsunterschied zwischen J_1 und J_2 bei Zimmertemperatur, dessen Erklärung sich aber zwanglos aus der selektiven Absorption ergibt. Würden von R_{II} die auffallenden Frequenzen alle in gleicher Stärke zerstreut, d. h. hat man ein für alle betrachteten Wellenlängen gleichmäßig dispergierendes Medium, so müßte die Intensität des in die Photozelle fallenden Lichtes unabhängig von der Stellung des Absorptionsgefäßes sein. Infolge der selektiven Absorption wird aber das von R_{II} ausgehende Licht relativ zur einfallenden Intensität schwach sein, wenn das eingestrahlte Licht durch ein Absorptionsgefäß hindurchgegangen ist und demnach nur aus den wenig absorbierbaren Rändern der Linie 2536,7 Å besteht. Dagegen wird das von R_{II} reemittierte Licht relativ stark sein zur einfallenden Welle, wenn diese nicht selbstumgekehrt ist. Hieraus geht hervor, daß die Reihenfolge der Operationen Absorption und sekundäre Resonanz nicht ohne Einfluß auf die Stärke des in die Photozelle fallenden Lichtes ist.

Nachdem so festgestellt ist, daß bei der Zerstreuung der Linie 2536,7 Å an schnellen Hg-Atomen die zerstreute Welle eine größere Dopplerbreite hat als die einfallende Linie, wäre zunächst zu untersuchen, ob auch bei der Spiegelung an einem Metall leichten Atomgewichts eine Frequenzänderung eintritt, d. h. die einzelnen Atome auch bei der gewöhnlichen metallischen Reflexion voneinander unabhängig sind. An die Stelle von R_{II} trat deshalb bei dem folgenden Versuch ein sorgfältig polierter Magnaliumspiegel (90 Proz. Al und 10 Proz. Mg). Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, muß sich der Einfluß der leichten Al-Atome auf die Halbwertsbreite des reflektierten Lichtes bedeutend leichter nachweisen lassen als eine Temperaturerhöhung in R_{II}, falls die Atome bei der Reflexion praktisch

unabhängig voneinander sind. Die mit dem Magnaliumspiegel ausgeführten Versuche ergaben folgendes Resultat:

$$J_1 : J_2 = 25{,}3 : 25{,}45$$

oder J_2 ist 0,6 Proz. größer als J_1, d. h. J_1 und J_2 sind innerhalb der Meßgenauigkeit gleich. Hieraus geht deutlich hervor, daß in diesem Fall keine Verbreiterung der gespiegelten Linie vorliegt. Das gleiche Resultat wurde bei der Reflexion an einer Glasplatte erhalten.

So entsteht weiter die Frage: Ist vielleicht bei der Spiegelung der Resonanzlinie am Quecksilberdampf eine Änderung der Halbwertsbreite zu erwarten? Um diese Frage zu klären und um zu sehen, ob sich vielleicht ein allmählicher Übergang von der Resonanzfluoreszenz zur Spiegelung nachweisen läßt, wurde als sekundäre Resonanzlampe ein dickwandiger Quarzkolben mit prismatischer Vorderfläche benutzt (vgl. Fig. 3). Dabei wurde das von der äußeren prismatischen Oberfläche reflektierte Bild abgeblendet, und nur das von der inneren Oberfläche reflektierte Bild gelangte in die Photozelle. Der Kolben konnte zur Erhöhung des Dampfdruckes in einem elektrischen Ofen erhitzt werden; die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen. Die folgende Tabelle 3 gibt das Ergebnis dieser Meßreihen übersichtlich geordnet wieder.

Fig. 3.

Tabelle 3.

Temperatur des Quarzkolbens	Dampfdruck in mm Hg	$J_1 : J_2$	Bemerkungen
20°	0,0013	42,2 : 45,2	J_2 ist 7,1 Proz. $> J_1$
70	0,05	58,8 : 63,2	J_2 „ 7,6 „ $> J_1$
105	0,36	49,7 : 53,5	J_2 „ 7,7 „ $> J_1$
135	1,5	53,0 : 57,6	J_2 „ 8,7 „ $> J_1$
150	2,8	43,1 : 48,7	J_2 „ 12,9 „ $> J_1$
190	12,4	54,4 : 57,6	J_2 „ 5,9 „ $> J_1$
240	56,6	78,9 : 80,7	J_2 „ 2,3 „ $> J_1$
300	245,8	69,3 : 70,2	J_2 „ 1,3 „ $> J_1$
350	669,8	56,3 : 56,6	J_2 „ 0,5 „ $> J_1$
500	8 Atm.	49,7 : 49,5	J_1 „ 0,4 „ $> J_2$

Zunächst fällt auf, daß das Verhältnis $J_1 : J_2$ hier viel größer ist als bei den vorigen Versuchen mit sekundärer Resonanz. Dort verhielt sich $J_1 : J_2$ wie 1 : 2 bei Zimmertemperatur und hier bei derselben Temperatur wie 1 : 1,07. Das ist darauf zurückzuführen, daß hier außer der sekundären Resonanz noch das von der inneren prismatischen Oberfläche des Quarzkolbens reflektierte Bild in die Photozelle fällt, das den

Hauptanteil an der Intensität liefert. Dieser Umstand läßt sich nicht vermeiden, wenn man den Übergang von der Fluoreszenz zur Spiegelung beobachten will, da das Gefäß so gestellt werden muß, daß das reflektierte Licht in die Photozelle hineinkommt; während bei der Fluoreszenz die Stellung der sekundären Resonanzlampe beliebig war, ist sie bei der Spiegelung vorgeschrieben. Aus der Tabelle 3 geht hervor, daß bei niederen Drucken und Temperaturen das Verhältnis $J_1 : J_2$ zunächst kleiner wird bei steigender Temperatur, d. h. die Halbwertsbreite der Linie 2536,7 wird vergrößert. Bei ungefähr 150° haben wir dann einen Wendepunkt. Von hier ab wird das Verhältnis immer größer und nähert sich dem Betrage 1; d. h. oberhalb 150° nimmt die Halbwertsbreite des von R_{II} ausgehenden Lichtes bei steigender Temperatur wieder ab. Zur Erklärung dieser Tatsache könnte man die Woodsche[1]) Arbeit heranziehen. Wood hat festgestellt, daß die Intensität der Resonanzfluoreszenz bei ungefähr 100° ein Maximum besitzt und dann stark abnimmt. Bezeichnet man den Maximalbetrag mit 1, so erhält er die Intensität $^1/_2$ bei 150°, $^1/_4$ bei 200° und $^1/_{10}$ bei 250°. Diese Aufnahmen hat Wood in einer Richtung gemacht, bei der das von den Quarzplatten reflektierte Licht nicht in die photographische Kamera kam. Hiernach könnte man zur Erklärung der Annäherung des Verhältnisses $J_1 : J_2$ zum Betrage 1 annehmen, daß die Intensität des durch den Dopplereffekt verbreiterten Resonanzlichtes stark abnimmt im Verhältnis zu dem an der inneren Quarzoberfläche reflektierten Licht, das in seiner Stärke unabhängig von der Temperatur ist; denn dieses wird, wie aus den Versuchen über die Spiegelung hervorgeht, nicht verbreitert.

Daß aber diese Abnahme der Intensität des von R_{II} reemittierten Lichtes nicht den Grund liefert für die Abnahme der Halbwertsbreite, sondern daß es sich wirklich um den Übergang von der Resonanzfluoreszenz zur Spiegelung handelt, mag aus folgender Tabelle 4 hervorgehen, bei der die Intensität des von R_{II} ausgehenden Lichtes in der Reflexionsrichtung gemessen wurde.

Die Tabelle zeigt, daß in der Reflexionsrichtung die Intensität nicht ab-, sondern zunimmt. Würde man den Anteil an der Intensität, der von der inneren Quarzoberfläche reflektiert wird, von obigen Zahlen subtrahieren, also nur den Anteil betrachten, der von dem Hg-Dampf allein herrührt, so wäre der Anstieg noch viel größer, als ihn die relativen Maßzahlen der Tabelle erkennen lassen. Wenn sich aber trotzdem das Verhältnis

[1]) l. c.

von $J_1 : J_2$ in Tabelle 3 der 1 nähert, so sehen wir, daß auch bei der Spiegelung am Quecksilberdampf keine Verbreiterung der Linie erfolgt, und daß man aus der Abnahme der Halbwertsbreite mit wachsendem Druck trotz steigender Temperatur den Übergang von der Fluoreszenz zur Spiegelung verfolgen kann. Die in obiger Tabelle festgestellte langsame Steigerung der Intensität des reflektierten Lichtes läßt sich

Tabelle 4.

Temperatur des Quarzkolbens	Drucke in mm Hg	Aufladezeit in Sekunden	Relative Maßzahl für die Intensität
150°	2,8	85,8	100
210	23,6	81,4	105
260	95,9	80,8	106
300	245,8	71,0	121
360	802,6	59,4	144
400	1566	46,4	185
440	2827	30,0	286
490	7 Atm.	12,0	717
520	10 „	9,0	956

auch aus den Woodschen Photographien[1]) entnehmen, die er gemacht hat, um das Einsetzen der Reflexion zu studieren. Dabei geht aus den Reproduktionen seiner Aufnahmen deutlich hervor, daß das von der inneren Oberfläche seines Kolbens reflektierte Bild lichtschwächer ist als das bei 210°, dieses wieder schwächer als das bei 235° und dieses erheblich schwächer als das bei 279° reflektierte Bild, während die Intensität des an der äußeren Oberfläche reflektierten Bildes konstant bleibt. Wood hat daraus gefolgert, daß das Reflexionsvermögen erst bei dem stärkeren Anstieg, also bei ungefähr 279° beginnt. Dagegen schließen wir aus seinen Bildern und unseren Versuchen, daß die Spiegelung schon bei Drucken einsetzt, die viel geringeren Temperaturen entsprechen.

Zusammenfassung.

Wie aus den oben angeführten Versuchen hervorgeht, wird bei der diffusen Zerstreuung einer scharfen Spektrallinie an einem Gas die Halbwertsbreite dieser Linie durch die zerstreuenden Moleküle verändert. Bei der Reflexion dagegen, einerlei ob sie an einem festen oder an einem gasförmigen Spiegel erfolgt, ist eine solche Änderung der Wellenlänge nicht festzustellen. Daraus folgt, das bei der diffusen Zerstreuung an einem

[1]) l. c.

Gas die zerstreuenden Moleküle praktisch unabhängig voneinander sind. Bei der Spiegelung hingegen folgt aus dem Ausbleiben einer Änderung der Wellenlänge, daß bei der Reflexion die Wirkung der einzelnen Moleküle nicht durch voneinander unabhängige Elementarereignisse dargestellt werden kann. Ferner kann man den Übergang von der Resonanzfluoreszenz zur Spiegelung mit wachsender Zahl der Moleküle verfolgen durch die Abnahme des Dopplereffektes trotz wachsender Temperatur in der sekundären Resonanzlampe.

Ein Teil der in dieser Arbeit benutzten Apparate ist aus Mitteln angeschafft worden, die dem Institut vom Elektrophysik-Ausschuß zur Verfügung gestellt waren; hierfür erlauben wir uns, unseren besten Dank auszusprechen.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Göttingen auf Anregung von Herrn Prof. Dr. J. Franck ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle meinen besonderen Dank aussprechen möchte.

Göttingen, II. Physikalisches Institut.

Über Ionisation von Kaliumdampf durch Licht [1]).

Von **Rudolf Samuel** in Berlin.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 3. September 1924.)

Die nachfolgend geschilderte Arbeit versucht, den Nachweis zu erbringen, daß Gase ionisiert werden, wenn sie mit Licht bestrahlt werden, dessen $h\nu$ gleich oder größer als die Ionisierungsarbeit ist. Wohl gab es eine große Anzahl von Untersuchungen, die versuchten, diesen sogenannten lichtelektrischen Effekt an Gasen festzustellen, ohne daß damals, da die Bohrsche Atomtheorie noch nicht vorlag, systematisch die Beziehung des wirksamen Lichtes zur Seriengrenze gesucht wurde. Die experimentelle Schwierigkeit bei diesen Untersuchungen bestand darin, daß man entweder einen lichtelektrischen Effekt an den Auffangelektroden völlig vermeiden oder aber ihn von dem Effekt im Gase unterscheiden und die Möglichkeit eines Sekundäreffektes durch Stoßionisation der lichtelektrisch frei gemachten Elektronen ausschließen mußte. Die hier geschilderte Arbeit hatte also das Ziel, zu zeigen, daß einatomige Gase, bzw. Metalldämpfe, durch Bestrahlung mit Licht solcher Frequenzen ionisiert werden, deren Wellenlänge gleich oder kürzer als die Absorptionsseriengrenze der betreffenden Atomsorte ist. Es war dabei nach der Bohrschen Atomtheorie zu erwarten, daß die Frequenzen nahe der Grenze stärker wirken als die, die wesentlich kurzwelliger sind, da das kontinuierliche Absorptionsspektrum, das sich der Absorptionsserie anschließt, von der Grenze nach kurzen Wellenlängen hin dauernd abnimmt [2]). Die Absorption von Frequenzen, die kurzwelliger als die Grenze sind, entspricht nach Bohr der Loslösung von Elektronen, die im unendlichen Abstand vom Ion eine kinetische Energie besitzen, die sich nach der Gleichung

$$\tfrac{1}{2} m v^2 = h\nu - h\nu_\infty$$

berechnet. Infolge seines elektropositiven Charakters, der Lage seiner Seriengrenze im bequem erreichbaren Ultravioletten (2856,7 Å.-E.) und seines verhältnismäßig hohen Dampfdruckes wurde Kalium als Untersuchungssubstanz gewählt.

---

[1]) Auszug aus der Göttinger Dissertation.

[2]) Vgl. I. Holtsmark, Über optische Absorptionskanten. Phys. ZS. **20**, 88, 1919. — I. Hartmann, Ein ausgedehntes Absorptionsgebiet im Spektrum der Wasserstoffsterne. Phys. ZS. **18**, 429, 1917.

Während diese Arbeit ihrem Abschluß nahe war, erschien eine Arbeit von Williamson[1]), der mit einer sehr ähnlichen Versuchsanordnung das gleiche Ziel wie wir zu erreichen suchte[2]). Man wird mit Williamson nicht zu zweifeln brauchen, daß es ihm gelungen ist, den gesuchten Effekt wirklich zu beobachten; aber da er immerhin ein

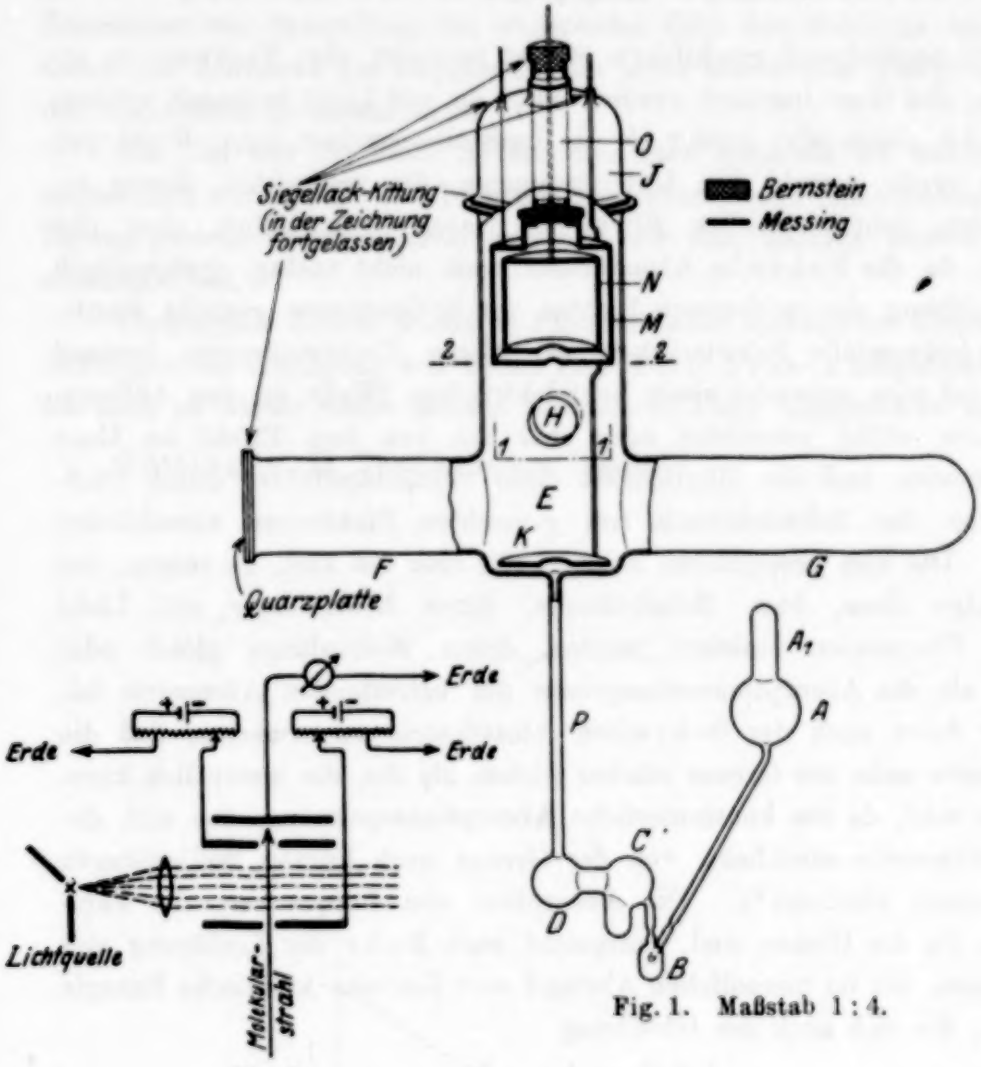


Fig. 2.

Fig. 1. Maßstab 1 : 4.

kompliziertes Verfahren anwenden mußte, um den gesuchten Effekt von Überlagerungen durch lichtelektrischen Effekt an den Elektroden usw. zu unterscheiden, schien es doch lohnend, diesen prinzipiell wichtigen

[1]) R. C. Williamson, Ionization of Potassium Vapour by Light. Phys. Rev. **21**, 107, 1923.

[2]) Ferner ist seit Abschluß der Arbeit im Phys. Rev. **21**, 715, 1923 eine kurze Notiz von Kunz und Williams über Ionisation von Cäsiumdampf durch Belichten erschienen. Einzelheiten sind aus diesem Vorbericht noch nicht zu entnehmen.

Effekt noch einmal möglichst frei von allen störenden Überlagerungen zu beobachten.

Die Versuchsanordnung ist aus der beigegebenen Skizze ersichtlich. Das Kalium wurde in den Hartglasgefäßen *A*, *B*, *C* und *D* durch mehrfache Destillation im Vakuum von störenden Zusätzen gereinigt. Durch Erwärmung des Gefäßes *D* im elektrischen Ofen wurde ein Molekularstrahl erzeugt [1]). Dieser wurde im Untersuchungsraum *E* der Bestrahlung durch das durch den Tubus *F* eintretende Licht ausgesetzt. In dem doppelten Faradaykäfig *MN*, von dem *N* mit dem Elektrometer verbunden war, konnte die durch die Ionisierung erzeugte positive Aufladung festgestellt werden. Die Beschleunigung der positiven Ionen nach *MN* und der frei gemachten Elektronen nach *K* wurde in der aus dem Schaltungsschema ersichtlichen Weise bewirkt. Die dabei angewandten Potentialdifferenzen betrugen zwischen 1 und $1^1/_2$ Volt. Als Lichtquelle wurde eine Bogenlampe verwandt, die mit 9 bis 14 Amp. betrieben wurde. Durch die Anwendung von Quarzlinsen und Blenden wurde ein genau paralleles Lichtbündel erzeugt und dafür gesorgt, daß außer der Lichtfalle *G* kein Teil des Apparates, vornehmlich nicht der Auffänger *MN* getroffen wurde. Es konnte schließlich erreicht werden, daß in der Apparatur keine lichtelektrischen Effekte mehr auftraten, die an den Metallteilen oder an mit Kalium bedeckten Wänden ausgelöst waren. Auch Stoßionisation wurde durch die niedrigen Potentialdifferenzen ausgeschlossen.

Die verschiedenen Maßnahmen, die angewandt wurden, um störende Nebeneffekte zu beseitigen, führten dazu, daß der gesuchte Effekt nur sehr schwach auftrat. Dadurch wurde es unmöglich, mit einem Monochromator zu arbeiten, und es wurden daher zur Bestimmung der wirksamen Frequenzen Filter angewandt. Zur endgültigen Belichtung wurden nach dem Vorgang von Williamson zwei Quarzküvetten (von 0,5 cm Tiefe) verwendet, die mit im Verhältnis 1 : 4 verdünnten Lösungen von Phenol (Karbolsäure) bzw. Quecksilberchlorid (Sublimat) gefüllt waren. Die Spektralaufnahmen einer Hg-Lampe unter Vorschaltung der Filter ergaben, daß Filter 1 (Phenollösung) vom langwelligen Ende des Spektrums bis zur Linie 2893 Å.-E., Filter 2 bis zur Linie 2700 Å.-E. durchlässig war. Um den Spektralbereich, in dem die Ionisation des Kaliumdampfes erstmalig einsetzt, den Williamson auf das Bereich

[1]) Vgl. Dunoyer, Sur la Réalisation d'un Rayonnement matériel d'origine purement thermique. Le Radium 8, 142, 1911.

zwischen etwa 3100 und 2800 Å.-E. angibt, weiter einzuengen, wurden diese Filter mit dem Bogenspektrum des Magnesiums kombiniert. Filter 1 schneidet nur etwa 40 Å.-E. oberhalb der Konvergenzfrequenz der Absorptionsserie ab (d. h. bei 2893 Å.-E.). Der erhebliche Sprung von dort bis zur Linie 2700 Å.-E. wird durch die Anwendung des Magnesiumbogens paralysiert. Mg hat nämlich in diesem Gebiet zwei außerordentlich intensive Linien, die bei 2852 und 2804 Å.-E., also nur kurz unterhalb der Seriengrenze (2857 Å.-E.) des Kaliums liegen. Zwischen 2804 und 2700 Å.-E., wo die Durchlässigkeit von Filter 2 aufhört, sind keine Linien mehr feststellbar. Da der Mg-Bogen nur mit 2 bis 3 Amp. betrieben werden konnte, wodurch infolge der geringen Intensität der Effekt weiter abgeschwächt worden wäre, wurde untersucht, ob der Mg-Bogen durch einen mit Mg-Salzen reichlich beschickten Kohlebogen ersetzt werden könne. Die Spektralaufnahmen ergaben, daß beide praktisch als Lichtquellen identisch sind.

Zur Belichtung wurden also endlich zwei Lichtquellen benutzt. Von diesen bestand die erste aus dem mit Magnesiumsalz beschickten Kohlebogen unter Vorschaltung von Filter 1 und reichte vom langwelligen Ende des Spektrums bis zur Linie 2893 Å.-E. Bei der zweiten wurde Filter 1 durch Filter 2 ersetzt, und diese unterscheidet sich, wie die Spektralaufnahme zeigte, von der ersteren nur durch das Hinzutreten der Linien 2856 und 2804 Å.-E. Wir geben in der folgenden Tabelle drei Beispiele der bei der Belichtung mit diesen Lichtquellen erzielten Aufladungen des Elektrometers aus der Zahl der endgültigen Messungen wieder. Das benutzte Quadrantelektrometer war dabei auf eine Empfindlichkeit von 80 cm pro Volt geeicht.

	Aufladung in cm pro Minute			Aufladung in Amp. mal 10^{12}		
	Versuchsreihe			Versuchsreihe		
	I	II	III	I	II	III
Molekularstrahl, keine Bestrahlung	1,8	1,6	1,6	0,072	0,064	0,064
Bestrahlung ohne Filter .	4,2	3,4	3,3	0,168	0,136	0,132
Bestrahlung mit Filter 2, bis 2804 Å.-E.	3,7	2,9	2,95	0,148	0,116	0,118
Bestrahlung mit Filter 1, bis 2893 Å.-E.	1,7	1,65	1,7	0,068	0,065	0,068

Zu dieser Tabelle ist noch folgendes zu bemerken: Die Aufladung, die durch den Molekularstrahl allein, ohne Bestrahlung, hervorgerufen

wird, wie sie durch die Zahlen der obersten Reihe angegeben wird, rührt von den thermisch dissoziierten Ionen her, die im Molekularstrahl immer vorhanden waren. Der Vergleich der Zahlen der dritten und vierten Reihe zeigt, daß Ionisation bei dem Hinzutreten der Linien 2853 und 2804 Å.-E. einsetzt. Die Übereinstimmung der ersten und vierten Reihe zeigt, daß Ionisation erst jenseits der Linie 2893 Å.-E. einsetzt. Die Differenzen der Zahlen in der zweiten und dritten Reihe sind nicht auf das Hinzutreten der jenseits von 2700 Å.-E. im kurzwelligeren Ultravioletten liegenden Linien zurückzuführen, wie durch Kontrollversuche, bei denen die Filterlösung durch destilliertes Wasser ersetzt wurde und die das gleiche Resultat ergaben, festgestellt wurde.

Zusammenfassung.

1. Das benutzte Verfahren beruht darauf, einen Molekularstrahl der Belichtung zu unterwerfen. Dieses Verfahren ermöglicht die Ausschließung störender Nebeneffekte, gestattet aber nur die Beobachtung eines sehr kleinen Effekts.

2. Stoßionisation als Ursache des beobachteten Effektes ist ausgeschlossen infolge der Anwendung niedriger Felder.

3. Es ergibt sich, daß Kaliumdampf bei Bestrahlung mit Frequenzen im Bereich zwischen 2893 und 2853 Å.-E., bzw. 2804 Å.-E., welches Gebiet die Grenze der Hauptserie des Kaliums bei 2856 Å.-E. einschließt, ionisiert wird.

4. Eine Verstärkung des Effektes durch Frequenzen kurzwelliger als 2804 Å.-E. konnte nicht festgestellt werden.

Die Veröffentlichung dieses Auszuges wurde durch verschiedene äußere Umstände bisher verzögert. Ein Teil der in dieser Arbeit benutzten Apparate ist aus Mitteln angeschafft worden, die Herrn Prof. Franck von der Hoshistiftung zur Verfügung gestellt waren; hierfür erlauben wir uns, unseren besten Dank auszusprechen.

Herrn Prof. Franck bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die vielfache Unterstützung während ihrer Durchführung zu großem Dank verpflichtet.

Göttingen, II. Experimentelle Abteilung des Physikalischen Instituts der Universität.

Abgeschlossen am 15. September 1923.

Beitrag zur Theorie der Metalle.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 3. September 1924.)

I. Es ist eine unmittelbare Folge des Virialsatzes, daß in einem festen Metalle die Valenzelektronen sich noch rascher bewegen und noch stärker gebunden sind als in isolierten Atomen. Wegen der großen Exzentrizität und dem außerordentlichen Aphelabstand ihrer normalen Quantenbahnen wird die Bewegung der Valenzelektronen bei der Kondensation eines Metalldampfes derart zerstört, daß sie, statt um dieselben Atome (Ionen) zu kreisen, sehr rasch von einem Atom zum nächsten übergehen. — II. Diese „Wanderung" der Valenzelektronen wird wie eine Art von Selbstdiffusion betrachtet und die Diffusionskonstante approximativ berechnet. Daraus ergibt sich, in derselben Weise wie in der Einsteinschen Theorie der Brownschen Bewegung, die Beweglichkeit der Valenzelektronen und die elektrische Leitfähigkeit der Metalle; in bezug auf die Temperaturabhängigkeit und die Größenordnung stimmen die theoretischen Werte bei hohen Temperaturen mit den experimentellen Daten überein. Die Wärmeleitfähigkeit läßt sich ganz formal ohne spezielle Annahmen berechnen im Einklang mit dem Wiedemann-Franzschen Gesetz; aber der Mechanismus der Wärmeleitung bleibt noch ungeklärt. — III. Die Kohäsionskräfte und die Kompressibilität der Metalle können näherungsweise bestimmt werden auf Grund der Vorstellung, daß die sich rasch bewegenden Valenzelektronen ein kontinuierlich verbreitetes Fluidum bilden, in welchem die positiven Ionen (Atomrümpfe) schwimmen. In dieser Weise gelingt es, die Kristallstruktur der meisten Metalle zu verstehen und ihre Gitterenergie und Kompressibilität zu berechnen, ohne in erster Näherung andere Kräfte als die Coulombschen einzuführen.

I. Die Elektronenbewegung in Metallen.

§ 1. Betrachten wir ein System elektrisch geladener Teilchen, die immer in einem endlichen Abstande voneinander bleiben, so folgt nach dem bekannten Virialsatze, daß ihre mittlere kinetische Energie $\overline{L}$ mit der mittleren potentiellen Energie $\overline{U}$ durch die Gleichung

$$2\,\overline{L} = -\,\overline{U} \tag{1}$$

verknüpft ist[1]). Bezeichnen wir die totale Energie des betrachteten Systems $L + U = \overline{L} + \overline{U}$ mit W, so wird

$$\overline{L} = -\,W. \tag{1 a}$$

Daraus folgt, daß bei irgendwelcher Zustandsänderung des Systems die kinetische und die totale Energie sich um entgegengesetzt gleiche Beträge ändern: je fester die verschiedenen Teilchen miteinander gebunden werden, desto rascher müssen sie sich bewegen.

---

[1]) A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, 3. Aufl., S. 665. Vgl. auch Schottky, Phys. ZS. **21**, 232, 1920.

Wenn also eine beliebige Anzahl freier Atome, die z. B. einen Dampf bilden, sich bei konstanter Temperatur chemisch verbinden oder zu einem festen (bzw. flüssigen) Aggregat vereinigen, muß die entsprechende Energieabnahme, welche hauptsächlich durch die gegenseitige potentielle Energie der Nachbaratome bedingt wird, von einer gleichwertigen Zunahme der kinetischen Energie der äußeren Elektronen, welche für die Valenz- und Kohäsionskräfte bestimmend sind, begleitet werden. Es sei bemerkt, daß die Bewegung der inneren Elektronen bei der Zusammenwirkung zweier oder mehrerer Atome fast unbeeinflußt bleibt, während die kinetische Energie der Wärmebewegung der Atome bei nicht allzu hohen Temperaturen im Vergleich mit der mittleren kinetischen Energie der Valenzelektronen verschwindend klein ist.

Diese letztere Energie kann, nach (1 a), durch die Ionisierungsspannung der betreffenden Atome gemessen werden. Bezeichnen wir diese Ionisierungsspannung, in Volt ausgedrückt, für den freien und gebundenen Zustand der Atome mit V bzw. $V' = V + \Delta V$, und beachten, daß 1 Volt einer Energie von 23 kcal pro Mol Elektronen entspricht, so wird, wenn z die Anzahl der Valenzelektronen in einem Atom und A die Bildungswärme der betrachteten Verbindung oder des Kondensats bedeuten, in kcal pro Mol ausgedrückt

$$\Delta V = \frac{A}{23 \cdot z}.$$

Im dem einfachsten Falle, der Kondensation der Elemente der ersten Gruppe ($z = 1$) aus dem gasförmigen Zustand zum festen Körper, bekommen wir folgende Resultate:

Tabelle 1.

Element	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag
Sublimationswärme A .	50,0(?)	26,0	23,0	21,0	20,0	83,0	63,0
ΔV	2,2	1,1	1,0	0,9	0,9	3,6	2,7
V	5,7	5,5	4,6	4,4	4,1	8,1	8,0

Wir sehen also, daß bei der Bindung der metallischen Atome miteinander die Bewegung der Valenzelektronen sehr beträchtlich beschleunigt wird. Der außerordentlich große Wert von $\Delta V/V$ für Cu erklärt sich dadurch, daß dies Metall in Wirklichkeit nicht ein-, sondern zweiwertig ist (siehe unten). — Ganz analoge Resultate ergeben sich für andere mehrwertige Elemente, Metalle und Nichtmetalle. Was nun speziell die Metalle anbetrifft, so dürfen die obigen Überlegungen als der einfachste Beweis dafür betrachtet werden, daß es „freie“ Elektronen in

Metallen allerdings nicht gibt, und daß ferner feste „Elektronengitter", welche einer quasi elastischen Bindung der Valenzelektronen entsprechen, und die von Lindemann, Haber und neuerdings von Thomson zur Erklärung der Kristallstruktur der Metalle angenommen wurden, gar nicht existieren können.

Wenn die Valenzelektronen in festen Metallen noch stärker gebunden sind als in freien (isolierten) Atomen der entsprechenden Metalldämpfe, so müßte die langwellige Grenze des lichtelektrischen Effektes für die ersteren anscheinend nach der ultravioletten Seite des Spektrums verschoben werden. In Wirklichkeit ist es, wie bekannt, gerade umgekehrt; die Energie, welche für das Herausreißen eines Elektrons aus dem festen Metalle notwendig ist, ist etwa zweimal kleiner als bei dem entsprechenden Dampfe.

Um diesen scheinbaren Widerspruch zu beseitigen, könnte man annehmen, wie es z. B. F. Kirschner aus ganz anderen Gründen tut[1]), daß die lichtelektrische Wirkung in festen Metallen nicht einfach, sondern zweistufig ist, daß also ein Valenzelektron nicht direkt von seiner Normalbahn aus dem Metall geschleudert wird, sondern erst in eine höhere Quantenbahn übergeführt werden soll. Diese Annahme, welche bei Kirschner nur durch die angenäherte Übereinstimmung der langwelligen Grenze verschiedener Metalle mit der Resonanzlinie der entsprechenden Dämpfe gestützt wird, scheint aber ganz unzutreffend, da erstens derselbe Mechanismus auch im Falle des lichtelektrischen Effekts in Gasen wirksam sein sollte, und zweitens unter solchen Umständen der lichtelektrische Strom nicht der ersten, sondern der zweiten Potenz der Lichtintensität proportional sein würde. — Beachten wir aber die Tatsache, daß die lichtelektrische Wirkung bei festen Metallen eine Oberflächenwirkung ist, so scheint es, daß es nur eine plausible Interpretation des erwähnten Widerspruchs geben kann — nämlich, daß die lockere Bindung der Valenzelektronen nur in der Oberflächenschicht auftritt. Obgleich wir noch nicht imstande sind, diese Eigentümlichkeit zu verstehen, so kann das offenbar an der Notwendigkeit und Sicherheit unserer obigen Schlußfolgerung, daß in einem festen (oder flüssigen) Metalle die Valenzelektronen sich rascher bewegen und stärker gebunden sind als im Dampfe, nichts ändern[2]).

---

[1]) Phys. ZS. **25**, 303, 1924.

[2]) Es sei bemerkt, daß die Verfestigung der Elektronenbindung bei einer Vereinigung entsprechender Atome miteinander sich leicht optisch nachweisen läßt. In der Tat, es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß die Spektra verschiedener

§ 2. Es erhebt sich aber nun noch eine andere Frage, die auch wie ein Widerspruch aufgefaßt werden darf. Die Metalldämpfe sind wie alle anderen Gase Isolatoren, während die festen (und flüssigen) Metalle eine ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit besitzen. Diese Leitfähigkeit muß offenbar durch eine besondere Beweglichkeit der Valenzelektronen bedingt werden. Wie kann aber eine solche Beweglichkeit mit der erwähnten Verstärkung der Elektronenbindung vereinigt werden?

Um diese Frage zu beantworten, müssen wir vorerst die wohlbekannte experimentelle Tatsache beachten, daß die Metalldämpfe durch relativ kleine Werte der Ionisierungsspannung gekennzeichnet sind. Nun bedeutet diese Tatsache nicht nur eine lockere Bindung der Valenzelektronen, sondern auch, vom rein geometrischen Standpunkte aus, eine relativ große Dimension ihrer Quantenbahnen. Ferner müssen nach der Bohrschen Atomtheorie diese Bahnen eine ausgezeichnete Exzentrizität besitzen, also durch sehr kleine Werte des Perihelradius und sehr große Werte des Aphelradius charakterisiert werden. Wir sehen also, daß die metallischen Atome sich in geometrischer Hinsicht von den Atomen der nichtmetallischen Elemente durch einen relativ sehr großen Maximalabstand der Valenzelektronen unterscheiden. Am größten ist dieser Maximalabstand bei einwertigen Metallen [welche auch die größte elektrische Leitfähigkeit besitzen][1]). Z. B. beträgt nach den Rechnungen von Fues[2]), Thomas[3]) und Hartree[4]) der Perihelradius des Valenzelektrons im Na-Atom nur $0{,}03\,a$, wo $a = 0{,}532$ Å der normale Radius des Wasserstoffatoms ist, während der Aphelradius etwa $5\,a$, also 2,56 Å erreicht. Im K-Atom betragen diese Extremwerte $0{,}03\,a$ bzw. $6\,a = 3{,}1$ Å; im Ca^+-Ion sinkt der Aphelradius auf $4\,a$, wird also um ein Drittel verkleinert. Diese Daten betreffen selbstverständlich isolierte Atome, welche nur im Gaszustande beobachtet werden können. Wenden wir uns nun dem festen (oder, was fast auf dasselbe hinauskommt, dem flüssigen) Zustande zu und vergleichen die angeführten Werte der Aphelradien mit den Abständen der Nachbaratome, so wird es ganz offensichtlich, daß die Quantenbewegung der Valenzelektronen nicht nur in bezug auf ihre mittlere kinetische

chemischer Verbindungen, gegenüber den betreffenden Elementen, nach Ultraviolett verschoben sind.

[1]) Vgl. O. Feussner, ZS. f. Phys. **25**, 215, 1924.
[2]) Ebenda **11**, 364, 1922; **12**, 1, 1923.
[3]) Ebenda **24**, 169, 1924.
[4]) Proc. Cambr. Phil. Soc. **21**, 625, 1923.

Energie etwas modifiziert, sondern auch in rein geometrischer Hinsicht ganz zerstört werden muß. In der Tat beträgt der Abstand zwischen den Nachbaratomen im Kristallgitter des Natriums und Kaliums 3,72 bzw. 4,42 Å.-E., übertrifft also nur um etwa 45 Proz. den Apheldabstand der Valenzelektronen in der ungestörten Bewegung. Wenn also bei der Kondensation des Na- oder K-Dampfes die Elektronenbewegung ungestört (oder nur dynamisch gestört) bliebe, so müßte die größte Entfernung eines Valenzelektrons von seinem Vateratom etwa zweimal größer werden als seine jeweilige Entfernung von einem der Nachbaratome.

Unter solchen Umständen könnten in einem festen Körper die Valenzelektronen nur dann um dieselben Atome kreisen, wenn die Nachbaratome dauernd in entgegengesetzten Phasen blieben, wie dies z. B. beim Diamanten vielleicht geschieht[1]).

Bei solchen Metallen, die in flächenzentrierten kubischen oder in hexagonalen Gittern kristallisieren, ist das sicher unmöglich, weil hier jedes Atom von zwölf ganz gleichberechtigten Atomen umgeben ist, so daß ein Gegensatz irgend einer Art zwischen Nachbaratomen ausgeschlossen ist. Dasselbe muß offenbar auch im Falle anderer Metalle gelten, obgleich sie — wie z. B. die Alkalimetalle — in volumzentrierten kubischen Gittern kristallisieren, welche auch bei heteropolaren Körpern vorkommen können (siehe unten).

Daraus folgt, daß in festen (und flüssigen) Metallen eine Quantenbewegung der Valenzelektronen um dieselben Atome unmöglich ist. Jedes Elektron kann nur einmal, oder wenn der Aphelabstand nicht groß genug ist, einige Male dasselbe Atom umkreisen. Nach einem „Hineintauchen“ in das Atominnere wird es sich von dem entsprechenden Atomrumpf (Ion) entfernen und einem Nachbarion so nahe kommen, daß es jetzt in dieses hineintaucht um darauf wieder auf eines der nächsten Ionen überzugehen usw. Wir sehen also, daß in festen (oder flüssigen) Metallen die Valenzelektronen nicht mehr an bestimmte Atomrümpfe gebunden bleiben, sondern sich stetig von einem Atom zum nächsten verschieben, mit einer Geschwindigkeit, die etwas größer als ihre Geschwindigkeit in freien Atomen ist, und die also mit der Wärmebewegung nichts zu tun hat.

In solcher Weise werden die Valenzelektronen „freie“ Elektronen, welche für die elektrische Leitfähigkeit der Metalle verantwortlich sind. Man muß beachten, daß sie nicht „frei“ in eigentlichem Sinne werden.

---

[1]) Vgl. z. B. meine Arbeit in ZS. f. Phys. **25**, 1, 1924.

Vielmehr sind sie noch stärker mit dem ganzen Metallkörper verbunden als in isolierten Atomen. Aber sie werden von der Alleinherrschaft bestimmter Atome emanzipiert; sie gehören nicht mehr den individuellen Atomen an, sondern dem von diesen gebildeten Kollektiv.

Was nun den Quantencharakter ihrer Bewegung anbetrifft, so kann dieser, streng genommen, nur „kollektivistisch" bestimmt werden, wie dies z. B. bei der Wärmebewegung der Atome eines festen Körpers geschieht. Die Bewegung der einzelnen Valenzelektronen in verschiedenen Atomen muß dabei derart koordiniert sein, daß ein jedes aus einem Atom entweichende Elektron sofort wieder durch ein anderes aus einem nächstliegenden Atom stammendes Elektron ersetzt wird. In erster Annäherung können wir diesen Umstand unbeachtet lassen und die Laufbahn jedes Valenzelektrons als eine Summe von Bahnstücken, die der Umkreisung der einzelnen Atome entsprechen, betrachten. Diese Bahnstücke können approximativ durch die Energie und das Impulsmoment des Elektrons in bezug auf den betreffenden Atomrumpf charakterisiert werden. Dabei muß die erstere einen konstanten Wert behalten, während das Impulsmoment des Elektrons bei dem Übergang von einem Atom zum nächsten sich im allgemeinen unstetig ändern darf. Ob es bei solchen Umständen sich quantisieren läßt oder nicht, wollen wir hier nicht näher diskutieren.

Wie schon oben bemerkt, kann im Falle der einwertigen Metalle, deren Atome durch außerordentlich große Aphelradien der Valenzelektronen gekennzeichnet sind, jedes Elektron im festen Zustande nur einmal dasselbe Atom umkreisen. Dasselbe muß also für solche mehrwertige Metalle gelten, die ein Valenzelektron mit ausgeprägter Bahnexzentrizität und Aphelabstand besitzen. Bei anderen mehrwertigen Metallen, z. B. den Erdalkalien, wird der Übergang eines Valenzelektrons von einem Atom zum nächsten nur dann möglich, wenn der Aphelradius, der hier einen viel geringeren Wert haben muß, dank der Präzessionsdrehung der Ellipsenbahn in die entsprechende Verbindungslinie gerichtet wird. In solchen Fällen muß daher jedes Valenzelektron durchschnittlich mehrere (zwei, drei usw.) Umdrehungen um denselben Atomrumpf machen, bevor es von einem der Nachbarionen abgefangen wird. Die Verschiebung der „freien" Elektronen von Atom zu Atom, also durch den ganzen Metallkörper, muß deshalb bei mehrwertigen Metallen des hervorgehobenen Typus viel langsamer als bei den einwertigen vor sich gehen.

Es sei bemerkt, daß nach diesen Vorstellungen eine Verminderung der Atomabstände bei denselben, besonders bei schlecht leitenden Substanzen, einer Vergrößerung der Aphelradien äquivalent sein muß.

Dadurch erklärt sich die von Bridgman[1]) beobachtete Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit der meisten Metalle bei sehr hohen Drucken. Es ist mir sehr wahrscheinlich, daß bei extrem hohen Drucken, die z. B. im Erdinnern herrschen, alle Substanzen zu Elektrizitätsleitern werden müssen.

II. Die elektrische und Wärmeleitfähigkeit der Metalle.

§ 3. Wenn wir oben gesagt haben, daß die Bewegung der Valenzelektronen in einem festen Metall mit der Wärmebewegung nichts zu tun hat, so meinten wir die Wärmebewegung der wirklich (d. h. vollständig) freien Elektronen, die z. B. bei hohen Temperaturen außerhalb der Metalle beobachtet und durch eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung charakterisiert werden können. Die mittlere kinetische Energie dieser Elektronen in Volt (V) durch die Formel

$$\frac{\varepsilon V}{300} = \frac{3}{2} kT$$

ausgedrückt, wo $\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ die Elementarladung, $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur bedeuten, beträgt bei $T = 1000$ nur 0,14 Volt, bleibt also sehr gering im Vergleich zu der mittleren kinetischen Energie der gebundenen Valenzelektronen innerhalb eines festen Metallkörpers (siehe Tabelle 1). Daraus braucht aber gar nicht zu folgen, daß die letztere von der Temperatur ganz unabhängig ist. Solange die Valenzelektronen durch Coulombsche Kräfte gebunden werden, muß ihre kinetische Energie mit steigender Temperatur (nach dem Virialsatze) — zwar sehr langsam — abnehmen. Im Falle eines Metalldampfes, dessen Atome — abgesehen von ihrer Translationsbewegung — sich in einer Reihe von Quantenzuständen mit den Energien $W_1 < W_2 < W_3 < \ldots$ und Gewichten $p_1, p_2, p_3 \ldots$ befinden können, ist die Anzahl der Atome, welche sich bei der Temperatur T im n-ten Zustande befinden ($n = 1, 2, 3, \ldots$) durchschnittlich proportional mit $p_n e^{-\frac{W_n}{kT}}$. Daraus folgt für die mittlere Energie pro Atom der Ausdruck $\bar{w} = \frac{\Sigma W_n p_n e^{-\frac{W_n}{kT}}}{\Sigma p_n e^{-\frac{W_n}{kT}}}$, dessen Abhängigkeit von der Temperatur nur dann bemerkbar wird, wenn kT von derselben Größenordnung wie

[1]) Report on the Phenomena of Conductibility in Metals and their theoretical explanation.

die erste (und zugleich die größte) Energiestufe $W_2 - W_1$ ist, also nur bei extrem hohen Temperaturen.

Im Falle eines festen Metallkörpers wird nicht nur die Elektronenbewegung, sondern auch die relative Bewegung der Atome als Ganzes quantenhaft verteilt, und die Temperaturabhängigkeit der Energie wird wegen der Kleinheit der entsprechenden Energiestufen schon bei sehr niedrigen Temperaturen bemerkbar.

Wie auch diese „Wärmebewegung" mit der Quantenbewegung der Valenzelektronen verknüpft sein mag, es darf offenbar die Temperaturabhängigkeit der letzteren — betreffs ihrer Energie und ihrem allgemeinen Typus — in erster Annäherung ganz unbeachtet bleiben (siehe unten).

Wenn wir von der Bewegung der Valenzelektronen um einzelne Atome (Ionen) absehen und nur ihre Übergänge von einem Atom zum nächsten ins Auge fassen, so können wir — solange diese Übergänge nach allen (möglichen) Richtungen gleichmäßig verteilt sind — die ganze Bewegung der Valenzelektronen in einem festen Metall als eine Art von Selbstdiffusion betrachten und durch einen bestimmten Diffusionskoeffizienten D charakterisieren. Dieser Diffusionskoeffizient kann im allgemeinen durch die Gleichung

$$D = \frac{\overline{r^2}}{6\tau} \tag{2}$$

definiert werden, wo $\overline{r^2}$ das mittlere Verschiebungsquadrat der betreffenden Teilchen während einer genügend langen Zeit τ bedeutet. Um (2) zu erhalten, kann man z. B. von der radialsymmetrischen Lösung der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n$$

ausgehen, also die Konzentration n als Funktion der Zeit t und des Abstandes r durch die Formel

$$n = \frac{N}{(2\pi D t)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}}$$

ausdrücken; dabei bedeutet N die ganze Anzahl der betrachteten Teilchen, die im Moment $t = 0$ als im Nullpunkt konzentriert gedacht werden. Daraus ergibt sich

$$\overline{r^2} = \frac{1}{N}\int_0^\infty r^2 n \cdot 4\pi r^2 dr = 6Dt,$$

was bei $t = \tau$ mit (2) zusammenfällt [1]).

[1]) Dasselbe Resultat kann man nach der wohlbekannten Einsteinschen Methode, die zuerst in die Theorie der Brownschen Bewegung eingeführt war,

Es sei bemerkt, daß die mittlere Verschiebung

$$\bar{r} = \frac{1}{N}\int_0^\infty r \cdot n \cdot 4\pi r^2 dr = \sqrt{\frac{4}{\pi} Dt}$$

ist, woraus sich für D statt (2) folgende Gleichung ergibt:

$$D = \frac{\pi (\bar{r})^2}{4\tau}. \tag{2a}$$

In unserem Falle ist der kleinstmögliche Wert von τ, bei welchem die makroskopische Betrachtungsweise mit der mikroskopischen noch übereinstimmen darf, gleich der (mittleren) Zeit, welche einer elementaren Verschiebung der Valenzelektronen, also einem Übergange zwischen zwei Nachbaratomen entspricht. Diese „Übergangszeit" muß offenbar im günstigsten Falle von derselben Größenordnung sein wie die Umlaufszeit der betreffenden Valenzelektronen in isolierten Atomen, kann aber bei mehrwertigen Metallen auch viel größer bleiben. — Im folgenden werden wir diese mittlere Übergangszeit mit τ bezeichnen. Wenn man dementsprechend $\bar{r}$ und $\bar{r}^2$ durch den Abstand d zwischen Nachbaratomen bzw. deren Quadrat ersetzt, so würden die Formeln (2) und (2a) verschiedene Resultate ergeben. Wollen wir also vom makroskopischen zum mikroskopischen Standpunkte übergehen, d. h. D durch d und τ ausdrücken, so müssen wir

$$D = \gamma \frac{d^2}{\tau} \tag{2b}$$

setzen, wo γ einen noch unbestimmten Zahlenkoeffizient bedeutet, dessen Wert zwischen $^1/_6$ und $\pi/4$ eingeschlossen ist. Wir werden ihn vorläufig gleich $^1/_3$ annehmen [1]).

---

erhalten. Bezeichnet man das mittlere Verschiebungsquadrat in irgend einer (festgehaltenen) Richtung mit $\overline{\xi^2}$, so ist bekanntlich $D = \frac{\overline{\xi^2}}{2\tau}$. Wenn wir r in drei senkrechte Richtungen zerlegen, also $r^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ setzen, so wird $\overline{\xi^2} = \overline{\eta^2} = \overline{\zeta^2} = \frac{1}{3}\overline{r^2}$ und folglich $D = \frac{\overline{r^2}}{6\tau}$.

[1]) Es sei bemerkt, daß im Falle eines Gases die elementare Verschiebung der Atome der freien Weglänge λ entspricht, so daß nach (2) $D = \frac{1}{6}\frac{\overline{\lambda^2}}{\tau}$ ist. Da nun die freien Weglängen um die mittlere Weglänge $\bar{\lambda}$ nach dem $e^{-\lambda/\bar{\lambda}}$ Gesetze verteilt sind, so wird $\overline{\lambda^2} = \int \lambda^2 e^{-\frac{\lambda}{\bar{\lambda}}} \frac{d\lambda}{\bar{\lambda}} = 2(\bar{\lambda})^2$. Setzen wir ferner $\tau = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{v}}$ ein, wo $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit der Atome bedeutet, so bekommen wir $D = \frac{1}{3}\bar{\lambda} \cdot \bar{v}$, also die übliche Formel der elementaren Gastheorie.

§ 4. Wir stellen uns nun vor, daß innerhalb des betrachteten Metallkörpers ein statisches elektrisches Feld herrsche, und daß die Valenzelektronen in diesem Felde stationär verteilt sind. Diese stationäre Verteilung muß, nach einem allgemeinen Satze der statistischen Mechanik, durch die Gleichung

$$n = n_0 e^{-\frac{U}{kT}} \tag{3}$$

bestimmt werden, wo U die zusätzliche Energie eines Valenzelektrons an der betreffenden Stelle bedeutet; n_0 ist eine Konstante, welche in erster Annäherung die normale Konzentration der Elektronen in Abwesenheit eines elektrischen Feldes bedeutet. Bezeichnet man das Potential des betrachteten Feldes mit φ, so wird (wegen des negativen Vorzeichens der Elektronenladung)

$$U = -\varepsilon\varphi.$$

Beachten wir, daß die Raumdichte der elektrischen Ladung $\varrho = -\varepsilon(n - n_0)$ ist, so finden wir mittels der Poissonschen Gleichung noch eine Relation zwischen n und U

$$\nabla^2 U = -4\pi\varepsilon^2(n - n_0). \tag{3a}$$

Aus (3) und (3a) ergibt sich folgende Differentialgleichung für n:

$$\nabla^2 \log n = \frac{4\pi\varepsilon^2}{kT}(n - n_0),$$

welche bei $\left|\frac{n - n_0}{n_0}\right| \ll 1$ durch die angenäherte

$$\nabla^2(n - n_0) = \frac{4\pi\varepsilon^2 n_0}{kT}(n - n_0) \tag{3b}$$

ersetzt werden darf. Im Falle einer ebenen Oberfläche erhalten wir mit der Abkürzung

$$\alpha^2 = \frac{4\pi\varepsilon^2 n_0}{kT}, \tag{3c}$$

$$\frac{\partial^2(n - n_0)}{\partial x^2} = \alpha^2(n - n_0),$$

d. h. $n - n_0 = Ae^{-\alpha x} + Be^{+\alpha x}$, wo A und B willkürliche Konstanten bedeuten, während die X-Achse senkrecht zur Oberfläche ($x = 0$) nach innen gerichtet wird. Bezeichnen wir die Flächendichte der elektrischen Ladung mit σ und nehmen an, daß der betrachtete Metallkörper in Richtung der positiven X-Achse unbegrenzt ist, so erhalten wir

$$B = 0, \qquad \sigma = -\varepsilon\int_0^\infty (n - n_0)\,dx = -\frac{\varepsilon A}{\alpha}$$

und folglich

$$-\varepsilon(n-n_0) = \varrho = \sigma\alpha e^{-\alpha x}. \qquad (3\,\mathrm{d})$$

Wir sehen also, daß bei dem Eindringen in das Metallinnere um die Strecke $1/\alpha$ die Raumdichte der Elektrizität sich im Verhältnis $e:1$ vermindert. Wir können diese Strecke als die „effektive Dicke" der Oberflächenschicht betrachten. Bei den einwertigen Metallen mit dem Atomvolum $v\left(=\frac{6{,}06\,.\,10^{23}}{n_0}\right)$ ergibt sich z. B.

$$\frac{1}{\alpha} = 1{,}43\,.\,10^{-9}\sqrt{\frac{vT}{273}}\,\mathrm{cm},$$

also eine Strecke von der Größenordnung eines Atomdurchmessers[1]). Es ist klar, daß unter solchen Umständen die Beziehung (3d) auf beliebige (krumme) Metalloberflächen angewandt werden kann.

Die stationäre Verteilung der Valenzelektronen, die oben durch (3) definiert war, muß offenbar einem Gleichgewichte zwischen der durch die elektrische Kraft bewirkten „geordnete" Elektronenströmung einerseits, und der „ungeordneten" Diffusionsströmung, welche die Konzentration auszugleichen strebt, andererseits, entsprechen. Wir nehmen an, daß unter Einwirkung einer konstanten Kraft $\mathfrak{F}$ die Valenzelektronen eine zusätzliche Geschwindigkeit bekommen, deren Mittelwert $\mathfrak{v}$ durch die Gleichung

$$f.\mathfrak{v} = \mathfrak{F}$$

bestimmt wird; f bedeutet einen Proportionalitätsfaktor, welcher als Reibungskoeffizient bezeichnet werden mag. Die geordnete Elektronenströmung, d. h. die Anzahl der Valenzelektronen, welche bei konstanter Konzentration n durch eine zu $\mathfrak{v}$ senkrechte Fläche vom Inhalt 1 pro Zeiteinheit gehen, wird nach (4) durch den Vektor $\frac{n}{f}\mathfrak{F}$ bestimmt. Bei veränderlicher Konzentration tritt dazu noch die ungeordnete Diffusionsbewegung, die nach Richtung und Größe durch den Vektor $-D\,\mathrm{grad}\,n$ gegeben ist. Als Bedingung des Gleichgewichts, d. h. der stationären Verteilung, erhalten wie die Gleichung

$$\frac{n}{f}\mathfrak{F} - D\,\mathrm{grad}\,n = 0, \qquad (4\,\mathrm{a})$$

welche, da f und D konstante Größen sind, in die Form

$$\mathfrak{F} = \mathrm{grad}\,(Df\log n)$$

[1]) Vgl. die Debyesche Theorie der starken Elektrolyte. Phys. ZS. **24**, 185, 1923.

umgeschrieben werden kann[1]). Bezeichnen wir die potentielle Energie eines Elektrons mit U, so wird $\mathfrak{F} = -\operatorname{grad} U$ und folglich $Df \log n = -U + \text{const}$, d. h.

$$n = \text{const}\, e^{-\frac{U}{Df}}.$$

Dieser Ausdruck muß mit (3) identisch sein, da er dieselbe stationäre Verteilung bestimmt. Daraus folgt die merkwürdige Relation

$$Df = kT, \tag{4b}$$

die zuerst von Einstein in seiner wohlbekannten Theorie der Brownschen Bewegung festgestellt war und demnächst auf die thermische Bewegung in Flüssigkeiten angewandt wurde[2]). — Es ist aber leicht, einzusehen, daß diese Relation mit der Wärmebewegung nicht direkt verknüpft ist; sie kann auch dann gelten, wenn die „ungeordnete" Diffusionsbewegung — wie das z. B. in unserem Falle geschieht — von der Temperatur fast unabhängig bleibt. In diesem Fall muß sich also der Reibungskoeffizient f proportional der absoluten Temperatur ändern.

Es sei bemerkt, daß, wenn man (4a) mit f multipliziert und (4b) beachtet, man eine Gleichung bekommt

$$n\mathfrak{F} - \operatorname{grad}(nkT) = 0,$$

die eine rein statische Interpretation gestattet, nämlich als Gleichgewichtsbedingung zwischen der „Direktionskraft" $n\mathfrak{F}$, von welcher die in der Volumeinheit eingeschlossenen Elektronen angegriffen werden, und einer „Diffusionskraft" $-\operatorname{grad} nkT$, welche von einem „hydrostatischen" oder „osmotischen" Drucke

$$p = nkT$$

herrührt. Wir sehen also, daß die Valenzelektronen im festen Metall denselben Druck ausüben, als ob sie sich wie die Teilchen eines idealen Gases von derselben Konzentration und Temperatur bewegten. In Wirklichkeit bewegen sie sich, wie oben gezeigt ist, mit einer Geschwindigkeit von ganz anderer Größenordnung; da sie aber mit den Atomen (Ionen) fest gebunden bleiben, kann sich nur ein sehr kleiner

---

[1]) Im allgemeinen Fall einer nichtstationären Verteilung muß man (4a) durch die Gleichung $\frac{\partial n}{\partial t} = \operatorname{div}\left(D \operatorname{grad} n - \frac{n}{f}\mathfrak{F}\right)$ ersetzen.

[2]) Man kann selbstverständlich Gleichung (4b) in derselben Weise, wie dies bei Einstein geschieht, ableiten, d. h. ohne den Begriff der Diffusion ausdrücklich einzuführen.

Teil ihrer kinetischen Energie in der Form eines allseitigen Druckes äußern.

§ 5. Wird der Diffusionskoeffizient der Valenzelektronen als eine bekannte Größe betrachtet, so ist es leicht, die elektrische Leitfähigkeit des betreffenden Metalls zu berechnen. Bezeichnet man die elektrische Feldstärke in dem Metallinnern mit E, so wird $\mathfrak{F} = \varepsilon E$ und folglich nach (4) und (4 b) $v = \frac{\varepsilon E}{f} = \frac{\varepsilon D}{kT} E$. Das Verhältnis $\frac{v}{E} = v_1$ ist nichts anderes als die „Beweglichkeit" der Valenzelektronen; multipliziert man diese Beweglichkeit mit $n\varepsilon$, so bekommt man die elektrische Leitfähigkeit

$$\lambda = \frac{n\varepsilon^2 D}{kT}. \tag{5}$$

Wenn es zwei oder mehrere Arten von Valenzelektronen in jedem Atom gibt, muß dieser Ausdruck durch den allgemeinen

$$\lambda = \frac{n\varepsilon^2}{kT} \sum_i z_i D_i \tag{5 a}$$

ersetzt werden, wo n die Konzentration der Atome ist, während z_i und D_i die Anzahl der Valenzelektronen i-ter Art pro Atom bzw. ihre Diffusionskonstante bedeuten [1]).

Wird ε in elektrostatischen Einheiten ausgedrückt, so muß man, um λ in $\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$ zu bekommen, die vorhergehenden Werte durch $9 \cdot 10^{11}$ dividieren. Bezeichnen wir das Atomvolum des betreffenden Metalls mit V, so wird

$$\frac{n\varepsilon^2}{k} = \frac{N\varepsilon^2}{Vk} = \frac{(N\varepsilon)^2}{VR} = \frac{(2{,}9 \cdot 10^{14})^2}{V\,8{,}3 \cdot 10^7}$$

(N Avogadrosche Zahl, R Gaskonstante) und folglich

$$\lambda = 1{,}12 \cdot 10^9 \frac{\Sigma z_i D_i}{VT}. \tag{5 b}$$

Da bei den gut leitenden — besonders den einwertigen — Metallen der Diffusionskoeffizient einen sehr großen, von der Temperatur praktisch unabhängigen Wert behält (welcher einer solchen Bewegung der Valenzelektronen entspricht, bei der sie nur einmal jedes Atom umlaufen), so muß die elektrische Leitfähigkeit sich umgekehrt proportional

[1]) Es ist leicht, einzusehen, daß in diesem Fall die Gleichungen (4 a) und (4 b) für jede Elektronenart gelten müssen. Daraus folgt $\lambda = \sum_i \frac{n z_i \varepsilon^2}{f_i} = \sum_i \frac{n\varepsilon^2 z_i D_i}{kT}$.

der absoluten Temperatur ändern. Dieser Schluß — solange wir von extrem niedrigen Temperaturen und Überleitungserscheinungen absehen — ist in vollem Einklang mit den wohlbekannten empirischen Tatsachen [1]).

Unsere Theorie gestattet aber nicht nur die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, sondern auch ihre absolute Größe — oder mindestens ihre Größenordnung — richtig zu bestimmen. Um das einzusehen, bemerken wir, daß die zur Umlaufszeit reziproke Größe $1/\tau$ der Größenordnung nach der Rydbergschen Konstante $3{,}29 \cdot 10^{15}\,\mathrm{sec}^{-1}$ gleich sein muß, während der Abstand zwischen Nachbaratomen in festen Metallen einige Ångström-Einheiten beträgt, also $d^2 \sim 10^{-15}$ cm. Daraus folgt nach (2b), daß der Diffusionskoeffizient D im günstigsten Falle von der Größenordnung 1 ($\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{sec}^{-1}$) ist. Unter solchen Umständen ergeben sich aus (5b) für einwertige Metalle Na ($V = 23{,}7$) und K ($V = 45{,}5$) bei 0°C folgende Werte der Leitfähigkeit: $\lambda_{Na} \simeq 16 \cdot 10^4$ und $\lambda_K \simeq 8{,}5 \cdot 10^4$; die entsprechenden experimentellen Werte sind $\lambda_{Na} = 23 \cdot 10^4$ und $\lambda_K = 15 \cdot 10^4$.

Da die Übergangszeiten (τ) der Valenzelektronen in festen Metallen nicht genau bekannt sind, so haben wir sie aus den entsprechenden experimentellen λ-Werten mittels (5b) und (2b) berechnet; dabei haben wir, der Einfachheit halber, die Summe $\Sigma D_i z_i$ durch das Produkt $z \cdot D$ ersetzt (wo z die Anzahl der Valenzelektronen pro Atom bedeutet) und in (2b) $\gamma = \frac{1}{3}$ angenommen. Die Resultate für einige ein-, zwei- und dreiwertige Metalle sind in der folgenden Tabelle angeführt.

Tabelle 2.

Metall	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	Au	Mg	Zn	Cd	Hg	Al
$\lambda \cdot 10^{-4}$ $\mathrm{Ohm}^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$	11,7	23	15	8,6	5,2	64	67	45	23	17	13	1,06	36
$V\,\mathrm{cm}^3$	13	23,7	45,5	56,2	70	7,1	10,3	10,1	13,4	9,2	13,6	14	10
$d \cdot 10^8$ cm . . .	3,03	3,72	4,42	4,72	5,10	2,54	2,87	2,88	3,22	2,92	3,28	3,3	2,86
$\tau \cdot 10^{16}$ sec . .	8,2	3,3	3,8	5,8	9,5	1,8	1,6	2,2	8,0	14,4	16,8	210	27
$\frac{1}{\nu_\infty} \cdot 10^{16}$ sec .	7,7	8,0	9,5	10	10,7	5,5	5,4	—	5,4	4,4	4,9	4,0	11

W. Thomas hat in seiner schon oben zitierten Arbeit die Umlaufszeit des Valenzelektrons im isolierten Na-Atom berechnet; für die normale

[1]) Siehe unten, §6.

3_1-Bahn findet er $\tau_1 = 5{,}3 \cdot 10^{-16}$ sec [1]), eine Zahl, die unserem Wert für die mittlere Übergangszeit beim festen Natrium ($3{,}3 \cdot 10^{-16}$) sehr nahe liegt. Eine volle Übereinstimmung ist offenbar nicht zu erwarten, da die Verhältnisse im isolierten Na-Atom und im festen Metall sehr verschieden sind.

Die Umlaufszeiten der Valenzelektronen bei anderen Metallen wurden bis jetzt leider nicht berechnet, so daß unsere Übergangszeiten nur mit den Schwingungsdauern, d. h. den reziproken Frequenzen der Spektrallinien der entsprechenden Dämpfe verglichen werden können. In die letzte Zeile der obigen Tabelle sind diese Schwingungsdauern für die Grenze der Hauptserie angeführt.

Die sehr kleinen Werte für τ bei Cu, Ag und Au können vielleicht dadurch erklärt werden, daß wir es hier nicht mit einem, sondern mit zwei (Cu) oder drei (Au) Valenzelektronen zu tun haben (da Cu in vielen Verbindungen zwei- und Au dreiwertig erscheint). Im Falle der regulär zweiwertigen Metalle der zweiten Gruppe ist die Übergangszeit größer als bei den einwertigen, was offenbar einer Verkleinerung der Bahndimensionen mit wachsender Anzahl der gleichberechtigten Valenzelektronen entsprechen muß. Unter solchen Umständen werden diese Elektronen nicht einen, sondern mehrere Umläufe um dasselbe Atom machen, bevor sie zum nächsten übergehen.

Es kann scheinen, daß die durch die Wärmebewegung bedingte zufällige Annäherung der Nachbaratome diese Übergänge beschleunigen muß und daß demnächst der Diffusionskoeffizient der Valenzelektronen bei den entsprechenden Metallen mit steigender Temperatur etwas zunehmen wird. Da aber die Wärmegeschwindigkeit der Atome verschwindend klein im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Valenzelektronen ist, so müssen wir nicht nur die zufällige Annäherung, sondern auch die zufällige Entfernung der Nachbaratome in Betracht ziehen. Wird aber der Übergang der Valenzelektronen von einem Atom zum nächsten wegen der Wärmebewegung gleich oft beschleunigt wie verzögert, so muß ihr Diffusionskoeffizient von der Temperatur praktisch unabhängig bleiben.

Im Anschluß daran, daß in isolierten Atomen die Valenzelektronen sich nicht nur auf ihren normalen Bahnen, sondern auch auf höheren Quantenbahnen bewegen können (was einem angeregten Zustande der Atome entspricht), liegt es nahe, anzunehmen, daß in einem festen Metall-

[1]) Siehe Tabelle auf S. 189.

körper mehrere Arten der Quantenbewegung von Valenzelektronen möglich sind (ohne daß diese Elektronen „dissoziiert" werden). Der Einfachheit halber wollen wir für jede Elektronenart nur zwei Typen der Quantenbewegung unterscheiden: den normalen und den angeregten. Bezeichnen wir ihre Energiedifferenz mit W_i und das Gewichtsverhältnis mit p_i, so wird die relative Anzahl der Atome im angeregten Zustande als Funktion der Temperatur durch den Ausdruck

$$\frac{n_i'}{n_i} = \frac{p_i e^{-\frac{W_i}{kT}}}{1 + p_i e^{-\frac{W_i}{kT}}}$$

gegeben. Da der angeregten Bewegung der Valenzelektronen i-ter Art ein Diffusionskoeffizient D_i' entspricht, der sich vom normalen (D_i) sehr unterscheiden kann, so müssen wir im allgemeinen die Formel (5a) durch

$$\lambda = \frac{n\varepsilon^2}{kT} \sum_i \frac{z_i \left(D_i + D_i' p_i e^{-\frac{W_i}{kT}} \right)}{1 + p_i e^{-\frac{W_i}{kT}}} \tag{5c}$$

ersetzen. Diese Formel muß speziell für Halbleiter gelten, d. h. für solche Körper, die bei tieferen Temperaturen eine sehr geringe metallische Leitfähigkeit besitzen, bei welchen also D_i im Vergleich mit D_i' sehr klein ist.

§ 6. Im Falle der echten Metalle müßte das Produkt λT nach unserer Theorie auch bei den tiefsten Temperaturen konstant bleiben. Dies widerspricht aber den experimentellen Tatsachen, welche nach Grüneisen[1]) durch die empirische Formel

$$\lambda = \frac{C}{T F\left(\frac{\Theta}{T}\right)} \tag{6}$$

ausgedrückt werden können, wo C eine Konstante ist, während F die Form der bekannten Debyeschen Atomwärmefunktion hat; Θ ist die charakteristische Temperatur des betreffenden Metalls[2]). Bei den

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 36, 1918.

[2]) Es sei bemerkt, daß die Grüneisensche charakteristische Temperatur etwas höher als die Debyesche herauskommt. Eine noch exaktere Beziehung zwischen λ und T gibt nach Grüneisen die Formel $\frac{1}{\lambda} = \text{const}\, T F\left(\frac{\Theta}{T}\right) \frac{C_p}{C_v}$, wo C_p und C_v die Wärmekapazitäten bei konstantem Drucke bzw. Volumen bedeuten.

gewöhnlichen Temperaturen ist $F\left(\frac{\Theta}{T}\right) \simeq 1$, so daß die Grüneisensche Formel mit der theoretischen zusammenfällt, wenn wir

$$C = \frac{n\varepsilon^2 D}{k} \left(\text{oder } = \frac{n\varepsilon^2}{k} \Sigma z_i \cdot D_i\right)$$

setzen. Um unsere Theorie mit den Tatsachen in Einklang zu bringen, müssen wir also annehmen, daß der Diffusionskoeffizient — auch bei den bestleitenden (einwertigen) Metallen — nicht konstant ist, sondern von der Temperatur nach der Gleichung

$$D = \frac{D_0}{F\left(\frac{\Theta}{T}\right)} \tag{6a}$$

($D_0 = \text{const}$) abhängt. Damit nimmt (5) die Form an

$$\lambda = \frac{n\varepsilon^2 D_0}{k\,T\,F\left(\frac{\Theta}{T}\right)}, \tag{6b}$$

wird also bei $C = \frac{n\varepsilon^2 D_0}{k}$ mit (6) identisch.

Die Beziehung (6a) kann man sich folgendermaßen erklären. Der ungeordnete Charakter der Bewegung der Valenzelektronen in einem festen Metallkörper muß durch die ungeordnete Wärmebewegung der Atome bedingt werden. Beim absoluten Nullpunkte muß jedes Valenzelektron sich auf einer bestimmten, regulären, das ganze Metall durchdringenden Quantenbahn bewegen. Mit steigender Temperatur wird diese „vollständige" Quantenbahn in eine Reihe Bahnstücke gebrochen, die miteinander nicht regelmäßig verknüpft sind. Entsprechen diese Bahnstücke, welche als „elementare Verschiebungen" (im Sinne des § 5) betrachtet werden können, einer „Kette" von durchschnittlich $s + 1$ Nachbaratomen, so wird der Diffusionskoeffizient D_s, wenn d_s den Abstand zwischen dem ersten und $(s + 1)$. Atom und τ_s die mittlere Übergangszeit bezeichnet, nach (2b): $D_s = \gamma \frac{d_s^2}{\tau_s}$, oder, da τ_s offenbar gleich $s\tau_1 = s\tau$, während d_s, wenn nicht genau gleich dem Produkte $s \cdot d$ (geradlinige Kette), jedenfalls davon nur unwesentlich verschieden ist,

$$D_s = \gamma_s \cdot s \cdot \frac{d^2}{\tau} = \left(\frac{\gamma_s}{\gamma}\right) D_1 s,$$

wo γ_1 einen Zahlenkoeffizient von derselben Größenordnung wie γ bedeutet. Vergleichen wir diese Formel mit (6a), so ergibt sich $D_1 = D_0$ und $\left(\frac{\gamma_1}{\gamma}\right) s = \frac{1}{F\left(\frac{\Theta}{T}\right)}$. Bei ziemlich hohen Temperaturen wird $s = 1$, was einem minimalen von der Temperatur unabhängigen Wert des Diffusionskoeffizienten entsprechen muß[1]).

Wir werden hier nicht versuchen, die genaue Form der Funktion $D(T)$ theoretisch zu bestimmen. Auch werden wir die damit eng verknüpfte Erscheinung der Überleitung außer acht lassen[2]). Was aber nun schon erwähnt werden darf, ist der wohlbekannte Zusammenhang zwischen der elektrischen und der Wärmeleitfähigkeit der Metalle.

Um diesen Zusammenhang zu gewinnen, müssen wir offenbar annehmen, daß die Valenzelektronen bei ihrer Diffusionsbewegung nicht nur ihre Ladung, sondern auch die zusätzliche Energie, welche der Wärmebewegung der Atome entspricht, überführen. Dabei ist es nicht notwendig, sich vorzustellen, daß diese Elektronen an der Wärmebewegung selbständig teilnehmen. Im Gegenteil muß jedes Atom mit der entsprechenden Anzahl der Valenzelektronen bei nicht zu hohen Temperaturen ein einziges dynamisches System mit drei Freiheitsgraden bilden. Wie groß der Anteil der Valenzelektronen an der kinetischen (oder potentiellen) Energie der Wärmebewegung sein mag, so muß diese zusätzliche Wärmeenergie offenbar verschwindend klein im Vergleich zu der kinetischen (oder potentiellen) Energie der Quantenbewegung dieser Elektronen bleiben. Der durch diese Bewegung bedingte Wärmetransport ist nur äußerlich dem rein konvektiven Wärmetransport in Gasen ähnlich, etwa in demselben Sinne wie der „osmotische" Druck der Valenzelektronen dem Gasdruck. In Wirklichkeit überführen die Elektronen nicht ihre eigene „Zusatzenergie", sondern die Wärmeenergie der mit ihnen fest gebundenen Atome. Es ist also diese feste Bindung der Valenzelektronen, verbunden mit ihrer raschen Diffusionsbewegung, als Ursache der eigenartigen Wärmeleitfähigkeit der Metalle zu betrachten. Bezeichnen

---

[1]) Vgl. die kürzlich erschienene Arbeit von Höjendhal, Phil. Mag., Aug. 1924.

[2]) Es ist selbstverständlich, daß, wenn die „elementare Verschiebung" d_0 von makroskopischer Größenordnung wird, von einer Selbstdiffusion der Valenzelektronen nicht mehr die Rede sein kann. Diese Überlegung ist aber zur Erklärung der Überleitungserscheinungen ungenügend.

wir diese Wärmeleitfähigkeit mit $\varkappa$ und vergleichen die Differentialgleichung der Wärmeleitung

$$\varrho c \frac{\partial T}{\partial t} = \varkappa \nabla^2 T \quad \text{oder} \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\varkappa}{\varrho c} \nabla^2 T,$$

wo $c = c_v$ die spezifische Wärmekapazität (beim konstanten Volum) und ϱ die Dichte bedeuten, mit der Differentialgleichung der Diffusion

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n$$

[wo n die Konzentration einer beliebig ausgewählten Menge der Valenzelektronen bezeichnen darf][1]), so erhalten wir als Ausdruck der kinematischen Identität beider Vorgänge die folgende Relation

$$\frac{\varkappa}{\varrho c} = D, \tag{7}$$

welche selbstverständlich nicht nur für Metalle, sondern auch für Gase mit ihrem rein konvektiven Wärmetransport gelten muß.

Bei genügend hohen Temperaturen, die dem Gültigkeitsbereich des Dulong-Petitschen Gesetzes entsprechen, haben wir offenbar $c\varrho = 3kn$, wo hier wie auch im folgenden n die Anzahl der Atome in der Volumeinheit bedeuten soll, und nach der Formel (5) $D = \frac{\lambda k T}{n \varepsilon^2}$. Setzen wir diese Ausdrücke in (7) ein, so erhalten wir die Beziehung

$$\frac{\varkappa}{\lambda} = 3\left(\frac{k}{\varepsilon}\right)^2 T, \tag{7a}$$

welche mit der wohlbekannten Formel der klassischen Theorie (Drude) zusammenfällt und das Wiedemann-Franzsche Gesetz ausspricht.

Für tiefere Temperaturen hat man den obigen Ausdruck für $c\varrho$ durch den Debyeschen Faktor $F\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ zu vervollständigen, woraus sich nach (7) und (6a) für die Wärmeleitfähigkeit die folgende Formel ergibt:

$$\varkappa = 3nkF\left(\frac{\Theta}{T}\right) D = 3nkD_0. \tag{7b}$$

Da andererseits bei tiefen Temperaturen die Formel (5) durch (6) ersetzt werden muß, so erhalten wir statt der angenäherten Beziehung (7a):

$$\frac{\varkappa}{\lambda} = 3\left[\frac{k}{\varepsilon}\right]^2 F\left(\frac{\Theta}{T}\right) T. \tag{7c}$$

[1]) Der Einfachheit halber betrachten wir alle Valenzelektronen als gleichberechtigt. Den allgemeinen Fall mehrwertiger Metalle mit Elektronen verschiedener Art, lassen wir hier beiseite.

Wir sehen also, daß im Gebiet der tiefen Temperaturen das Wiedemann-Franzsche Gesetz versagen muß, da hier das Verhältnis $\varkappa/\lambda$ von der charakteristischen Temperatur (Θ) des betreffenden Metalls abhängen wird. Es sei bemerkt, daß bei „korrespondierenden" Temperaturen, die demselben Werte von Θ/T entsprechen, das Verhältnis $\varkappa/\lambda$ von der Metallart unabhängig wird.

Vergleichen wir bei korrespondierenden Temperaturen die atomaren elektrischen Leitfähigkeiten verschiedener Metalle, also die Produkte ihrer spezifischen Leitfähigkeiten (λ) mit dem Atomvolumen (V), so ergeben sich für homologe Metalle sehr nahe übereinstimmende Werte, welche mit steigender Gruppennummer immer stetig abfallen. Daraus folgt, wie aus (5 b) oder der ihr entsprechenden genaueren Formel

$$\lambda V = 1{,}12 \cdot 10^{9} \frac{\varepsilon D_0}{T F\left(\frac{\Theta}{T}\right)}$$

ersichtlich wird, daß die Werte von D_0 bei homologen Metallen den charakteristischen Temperaturen, d. h. den Grenzfrequenzen der Atomschwingungen proportional sind. Da diese Grenzfrequenzen durch die elastischen Eigenschaften der entsprechenden Kristallgitter bedingt werden, so scheint eine zutreffende Interpretation der erwähnten Beziehung ohne genauere Kenntnis der Dynamik der Metallkörper unmöglich zu sein[1]).

III. Die Kohäsionskräfte und die Kompressibilität der Metalle.

§ 7. Im Gegensatz zu den Valenzelektronen, welche sich im ganzen Volum des betrachteten Metallkörpers bewegen, müssen die Atomrümpfe, d. h. die positiven Ionen, um gewisse stabile Gleichgewichtslagen schwingen. Von einer vollen Ruhe dieser Ionen kann offenbar keine Rede sein, da wegen der Zusammenwirkung mit den Valenzelektronen sehr kleine Schwingungen (von ultravioletter Frequenz) auch beim absoluten Nullpunkt stattfinden müssen.

Indem die Bewegung der Valenzelektronen als eine ungeordnete Diffusionsbewegung betrachtet wird, kann man diese Elektronen durch

[1]) Nach Benedicks erklärt sich die Rolle dieser Frequenz dadurch, daß Elektronen nur dann von einem Atom zum nächsten übergehen können, wenn diese Atome sich wegen ihrer Wärmeschwingungen einander nähern. Vgl. auch die neulichst erschienenen Arbeiten von Grüneisen und Goens, diese ZS. **26**, 250, 1924 und Simon, ebenda **27**, 157, 1924.

eine kontinuierlich verbreitete negative Flüssigkeit, welche nicht nur die positiven Ionen umgibt, sondern auch zum Teil sie durchdringt, ersetzen. Die positiven Ionen, welche sozusagen in dieser Flüssigkeit schwimmen, müssen eine sie zueinander treibende Kraft (eine Art negativen Drucks) erleiden, welcher ihre gegenseitige Abstoßung das Gleichgewicht hält. Was nun die Valenzelektronen anbetrifft, so gibt es für sie durchaus keine Gleichgewichtslage, so daß man nur von einer Abstoßungskraft, die die Dichte der negativen Flüssigkeit zu vermindern sucht, sprechen darf.

Unter solchen Umständen kann die Struktur der Ionen (bzw. ihrer äußeren Elektronenhülle) nur einen sehr geringen Einfluß auf die Kristallstruktur des betreffenden Metallkörpers haben, so daß die letztere, in erster Linie nur durch die Größe dieser Ionen, also den Radius a der sie einschließenden Kugel, bestimmt werden muß. Nun nimmt, wie bekannt, ein System von gleich großen Kugeln unter Einwirkung eines allseitigen äußeren Druckes eine Anordnung von kubischer oder hexagonaler Symmetrie an, bei welcher jede Kugel von 12 anderen umgeben wird („dichteste Kugelpackung"). Dieselbe Anordnung müssen offenbar die positiven Ionen eines Metallkörpers wegen des gleichförmigen inneren Druckes der sie umgebenden und zusammenziehenden negativen Flüssigkeit annehmen, sofern außer diesem Druck nur ihre gegenseitigen (Coulombschen) Abstoßungskräfte eine wesentliche Rolle spielen. Bei den meisten Metallen findet man in der Tat kubische (flächenzentrierte) oder hexagonale Kristallgitter, die einer solchen Anordnung, d. h. der dichtesten Kugelpackung entsprechen. Nur im Falle der Alkalimetalle und der Metalle der fünften und siebenten Gruppe (V, Nb, Ta; Cr, Mo, W) sind diese Kristallgitter durch raumzentrierte kubische Gitter, wobei jedes Atom von acht anderen umgeben ist, ersetzt.

Die obigen Vorstellungen gestatten uns leicht, die potentielle (elektrostatische) Energie eines Metallkörpers zu berechnen. Dabei können wir, in erster Annäherung, der negativen Flüssigkeit eine konstante Dichte ϱ zuschreiben und die positiven Ionen als kleine Kugeln mit einem Radius a und einer Ladung ε betrachten. Die Energie einer solchen Kugel gegenüber dem von ihr eingeschlossenen Teil der negativen Elektrizität werden wir außer acht lassen, denn diese Energie würde von der Ladungsverteilung (d. h. der Ionenstruktur) abhängen, während in erster Annäherung die innere Struktur der Ionen für die Eigenschaften des Metalls unwesentlich bleiben muß. Dies erklärt sich dadurch, daß die Bewegung eines Valenzelektrons bei seinem Hineintauchen in irgend ein Atom von den anderen Atomen unabhängig wird, so daß die

entsprechende Energie für die gegenseitige Wirkung verschiedener Atome als eine unwesentliche (konstante) Größe betrachtet werden darf (s. unten). Die Energie eines Ions wird also gleich dem Produkt aus seiner Ladung ε und dem Potential φ der sich außerhalb befindlichen Ladungen auf seinen Mittelpunkt O. Dieses Potential setzt sich aus dem Potential φ' der umgebenden negativen Flüssigkeit einerseits und dem Potential φ'' der übrigen positiven Ionen andererseits zusammen. Bei der Berechnung von φ brauchen wir offenbar nur die unmittelbare Umgebung des betrachteten Ions zu berücksichtigen. Dies kann am einfachsten folgendermaßen durchgeführt werden.

Stellen wir uns eine Kugel vor, deren Zentrum mit dem Zentrum O des betrachteten Ions zusammenfällt und das ebensoviel positive wie negative Elektrizität enthält, also im ganzen neutral ist. Wenn der Radius R' dieser Kugel groß genug ist, so können wir offenbar das Potential der außerhalb liegenden Ladungen vernachlässigen und folglich φ' und φ'' nur für das Kugelinnere berechnen.

Der Anteil von φ', welcher von der in der Kugelschale mit den Radien r und $r + dr$ eingeschlossenen negativen Flüssigkeit herrührt, wird durch den Ausdruck $\frac{\varrho \cdot 4\pi r^2 dr}{r} = 4\pi\varrho r\, dr$ gegeben. Das Potential der ganzen negativen Kugel oder vielmehr der Kugelschale mit dem inneren Radius a und dem äußeren R' wird also $\varphi' = 2\pi\varrho(R'^2 - a^2)$. Die Dichte ϱ muß offenbar entgegengesetzt gleich der mittleren Dichte der positiven Elektrizität sein. Bezeichnen wir den Abstand zwischen zwei Nachbarionen mit R und das Volum, welches jedem Ion zukommt, mit γR^3 (γ ist eine reine Zahl, die nur von dem Strukturtypus abhängt), so ist $\varrho = -\frac{\varepsilon}{\gamma R^3}$. Was das Potential der positiven Ionen anbetrifft, so kann es, solange der Strukturtypus gegeben ist, durch $\varphi'' = \frac{c''\varepsilon}{R}$ ausgedrückt werden, wo c'' einen Zahlenkoeffizienten bedeutet, welcher mit R' oder vielmehr dem Verhältnis $\frac{R'}{R} = c'$ eng verknüpft ist. Von einem Gliede b/r^n ($n > 1$), das in die Bornsche Theorie eingeführt wird, soll in erster Annäherung abgesehen werden.

Unter solchen Umständen erhalten wir

$$\varphi = -\frac{2\pi\varepsilon}{\gamma R}\left[\left(\frac{R'}{R}\right)^2 - \frac{c''\gamma}{2\pi} - \frac{a^2}{R^2}\right]$$

oder

$$\varphi = -\frac{2\pi\varepsilon}{\gamma R}\left(c - \frac{a^3}{R^3}\right), \tag{8}$$

wo

$$c = c'^3 - \frac{c''\gamma}{2\pi} \tag{8a}$$

einen Zahlenkoeffizienten bedeutet, dessen exakter Wert $R' = \infty$ entspricht. Die verschiedenen Werte von R', die der oben angeführten „Neutralitätsbedingung" genügen, kann man als Funktionen des größten Abstandes R'' der betrachteten positiven Ionen vom Zentrum O bestimmen. Ist die ganze Anzahl dieser Ionen (das zentrale eingeschlossen) gleich N'', so wird $N''\varepsilon + \frac{4\pi}{3}\varrho R'^3 = 0$, d. h. $\frac{4\pi R'^3}{3\gamma R^3} = N''$, oder

$$c' = \sqrt[3]{\frac{3\gamma}{4\pi}N''}. \tag{8b}$$

Die potentielle Energie eines Ions in bezug auf seine Umgebung ist $\varepsilon\varphi$. Um die potentielle Energie des ganzen Metalls, welche aus N Ionen und einer entsprechenden Anzahl von Valenzelektronen gebildet ist, zu gewinnen, müßten wir noch die gegenseitige Energie dieser Elektronen bestimmen. Bei dem grob angenäherten Charakter unserer Rechnungen können wir aber diese Energie mit der gegenseitigen Energie der positiven Ionen identifizieren, was für U folgenden Ausdruck ergibt:

$$U = N\varepsilon\varphi = -N\frac{2\pi\varepsilon^2}{\gamma R}\left(c^3 - \frac{a^3}{R^3}\right). \tag{9}$$

Dieser Ausdruck setzt sich aus einem negativen Anteil, welcher dem R umgekehrt proportional ist und einer Attraktionsbestrebung entspricht, und einem positiven Anteil zusammen, der eine der dritten Potenz von R umgekehrt proportionale Repulsionsenergie darstellt. Bei einem bestimmten Wert von $R\,(= R_0)$ müssen diese Attraktions- und Repulsionsbestrebungen einander das Gleichgewicht halten. Da ein solches Gleichgewicht dem Minimum von U entspricht, so ergibt sich für R_0 aus der Bedingung $\frac{dU}{dR} = 0$, die folgende einfache Formel

$$R_0 = a\sqrt{\frac{3}{c}}. \tag{9a}$$

Der entsprechende minimale (oder normale) Wert von U wird also, nach (9),

$$U_0 = -\frac{4\pi c N\varepsilon^2}{3\gamma}\frac{}{R_0}. \tag{9b}$$

Den Kompressibilitätsmodul K kann man aus (9) und (9a) mittels der bekannten Formel $K = \frac{R_0^2}{9 V_0}\left(\frac{d^2 U}{d R^2}\right)_0$ berechnen (wobei V_0 das Volum des betrachteten Körpers bedeutet). In unserem Falle ergibt sie

$$K = \frac{1}{3}\frac{|U_0|}{V_0} = \frac{4\pi c}{9\gamma V_0}\frac{N\varepsilon^2}{R_0}. \tag{9c}$$

Unsere obige Annahme einer gleichförmigen Verteilung der negativen Elektrizität kann selbstverständlich nur eine sehr grobe Annäherung an die Wirklichkeit darstellen. Da die Valenzelektronen bei ihrer Quantenbewegung um die Ionen nur eine verhältnismäßig sehr kurze Zeit innerhalb der Atomrümpfe bleiben müssen, so würde es vielleicht besser sein, anzunehmen, daß die Dichte der negativen Flüssigkeit, welche aus diesen Elektronen gebildet wird, innerhalb der Ionen (oder der sie ersetzenden Kugeln) ganz verschwindet, während sie außerhalb einen konstanten Wert

$$\varrho' = \varrho\frac{\gamma R^3}{\gamma R^3 - \frac{4\pi}{3}a^3} = -\frac{\varepsilon}{\gamma R^3\left(1 - \frac{4\pi}{3\gamma}\frac{a^3}{R^3}\right)}$$

behält. Dieser Fall läßt sich übrigens leicht auf den vorangehenden zurückführen, indem man der negativen Flüssigkeit innerhalb aller Ionen ausschließlich der zentralen (für welche das Potential zu berechnen ist) dieselbe Dichte ϱ' wie außerhalb zuschreibt, und dementsprechend die Ladung der positiven Ionen im Verhältnis $1 : 1 - \frac{4\pi}{3\gamma}\frac{a^3}{R^3}$ vergrößert.

Fügen wir ferner zur Coulombschen Energie der Ionen noch eine Bornsche Energie vom Typus b/R^n [wo z. B. $n = 9$][1]), so erhalten wir statt (9)

$$U = -\frac{2\pi\varepsilon^2 N}{\gamma R\left(1 - \frac{4\pi}{3\gamma}\frac{a^3}{R^3}\right)}\left(c - \frac{a^2}{R^2}\right) + \frac{Nb}{R^n}.$$

Aus diesem Ausdruck kann man in üblicher Weise die Kompressibilität berechnen, falls R_0 bekannt ist.

§ 8. Um die Formeln (9) und folgende auf verschiedene Metalle anzuwenden, bleibt uns nur übrig, den Koeffizient c zu berechnen. Im Falle des raumzentrierten kubischen Gitters mit der Konstante d, ist

[1]) Es sei bemerkt, daß, wenn die Ionen unregelmäßig orientiert sind, b identisch verschwinden muß, weil die Ladungsverteilung im Mittel kugelsymmetrisch wird.

der Abstand zwischen zwei beliebigen Ionenmittelpunkten gleich $r = \frac{d}{2}\sqrt{l_1^2 + l_2^2 + l_3^2}$, wo l_1, l_2, l_3 beliebige ganze ungerade Zahlen bedeuten. Bezeichnen wir die Anzahl der Ionen, welche durch dieselben Absolutwerte von l_1, l_2, l_3 charakterisiert werden, also denselben Abstand von dem zentralen Ion besitzen, durch Z_{l_1, l_2, l_3}, so erhalten wir folgende Werte für die Anzahl der positiven Ionen (N''), welche in einer Kugel vom Radius $R'' = \frac{d}{2}\sqrt{l_1^2 + l_2^2 + l_3^2}$ eingeschlossen sind:

Tabelle 3.

$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2$	l_1, l_2, l_3	Z_{l_1, l_2, l_3}	N''
3	111	8	9
4	200	6	15
8	220	12	27
11	311	24	51
12	222	8	59
16	400	6	65
19	331	24	89
20	420	24	113
24	422	24	137
27	333	8	145
27	511	24	169
32	440	12	181
39	531	48	229

Da das Volumen, welches im betrachteten Gitter einem Ion zukommt, gleich $\frac{1}{2}d^2$ ist, während der Abstand zwischen Nachbaratomen (B) $\frac{d}{2}\sqrt{3}$ beträgt, so ist $\gamma = \frac{4}{3\sqrt{3}} = 0{,}77$. Ziehen wir z. B. die 64 Ionen in Betracht, deren Abstand von O $\frac{d}{2}\sqrt{16} = 2d$ nicht übertrifft, so erhalten wir für ihr Potential (auf O) $\varphi'' = \frac{2\varepsilon}{d}\left(\frac{8}{\sqrt{3}} + \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{12}{\sqrt{8}} + \frac{24}{\sqrt{11}} + \frac{8}{\sqrt{12}} + \frac{6}{\sqrt{16}}\right) = \frac{c''\varepsilon}{R''}$, also $c'' = 22{,}91\sqrt{3}$ und $\frac{c''\gamma}{2\pi} = 4{,}86$. Was das Potential der negativen Flüssigkeit anbetrifft, so folgt aus (8 b), bei $N'' = 65$, $c'^2 = 5{,}23$. Daraus ergibt sich $c = 0{,}37$, ein Wert, der dem richtigen schon sehr nahe liegt. Wenn wir alle 229 Ionen, die in der obigen Tabelle aufgeführt sind, berücksichtigen, so wird $c = 0{,}35$.

Genau derselbe Wert ergibt sich für flächenzentrierte kubische Gitter und demnächst für hexagonale Gitter, die einer dichtesten Kugel-

packung entsprechen. Setzten wir diesen Wert für c in die Formel (9 a) ein, so erhalten wir die folgende einfache Beziehung

$$R_0 = 3\,a.$$

Diese Beziehung kann aber zur theoretischen Berechnung von R_0, wegen der Unbestimmtheit des (effektiven) Ionenradius a, kaum benutzt werden. Im Falle des Lithiums ($R_0 = 3{,}03$) bekommen wir für a einen Wert (1 Å), der viel größer als der wahre (geometrische) Radius des Li^+-Ions ist. Diese Diskrepanz zwischen „wahrem" und „effektivem" Radius vermindert sich für andere Alkalimetalle. Z. B. liegt bei Natrium ($R_0 = 3{,}72$) der Aphelabstand der inneren Elektronen, die auf 2_1-Ellipsen kreisen, viel näher dem Wert $\frac{1}{3} R_0 = 1{,}24$ Å als bei Lithium. Im allgemeinen ist es klar, daß die Proportionalität zwischen Ionengröße und Ionenabstand nicht genau, sondern angenähert bestehen muß.

Indem man R_0 aus den experimentellen Daten entnimmt, erhält man nach (9 c) für die Kompressibilitätsmoduln der Alkalimetalle Werte, die um etwa 30 Proz. größer sind als die experimentellen. Im Falle des Natriums ergibt sich z. B. bei $R_0 = 3{,}72 \cdot 10^{-8}$ und $V_0 = 23{,}7$, $K = 9{,}7 \cdot 10^{10}$ statt $6{,}5 \cdot 10^{10}$ dyn/cm². Da die Alkalimetalle dieselbe Kristallstruktur besitzen, müssen die Abstände R_0 proportional mit $V_0^{\frac{1}{3}}$, und folglich die Kompressibilitätsmoduln proportional mit $V_0^{-\frac{4}{3}}$ bleiben. Diese Beziehung zwischen Kompressibilität und Atomvolumen wird in der Tat bei allen Alkalimetallen sehr gut bestätigt, mit Ausnahme des Lithiums, für welches sich auf solche Weise ein zu großer K-Wert ergibt. Viel schlimmer werden die Resultate für andere mehrwertige Metalle, sofern ihre Valenz, d. h. die Anzahl (z) der Valenzelektronen, mit ihrer Gruppennummer identifiziert wird. Setzt man z. B. im Falle des Kupfers und Silbers $z = 1$, so ergeben sich nach (9 c) (bei $\varepsilon = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$) etwa viermal zu kleine Werte, nämlich $K = 3{,}93 \cdot 10^{11}$ und $2{,}40 \cdot 10^{11}$ statt $15 \cdot 10^{11}$ und $10{,}2 \cdot 10^{11}$. Diese letzteren (experimentellen) Zahlen stimmen aber sehr gut mit den theoretischen überein, wenn wir $z = 2$ (also $\varepsilon = 2 \cdot 4{,}77 \cdot 10^{-10}$) setzen. Es sei bemerkt, daß dieser Ansatz auch durch die aus der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Übergangszeiten der Valenzelektronen bei Cu, Ag und Au, sowie zum Teil durch die chemischen Eigenschaften dieser Metalle gefordert wird. Im Falle des Calciums bekommt man, mit $z = 2$, $K = 3{,}3 \cdot 10^{11}$ statt $1{,}82 \cdot 10^{11}$ und bei Aluminium mit $z = 3$, $K = 21{,}4 \cdot 10^{11}$ statt $7{,}8 \cdot 10^{11}$; die letztere Zahl würde einem zweiwertigen Aluminium entsprechen.

Was nun die potentielle Energie U_0 verschiedener Metalle anbetrifft, die nach (9 b) und (9 c) $-3\varkappa V_0$ betragen müßte, so wird der Vergleich der theoretischen Werte mit den experimentellen kaum möglich sein, da bei der Berechnung von U_0, die nur außerhalb der Ionen befindlichen Valenzelektronen in Betracht gezogen wurden. Die Summe der Ionisationsenergie J der Atome im isolierten Zustande und der Kondensationsenergie S dieser Atome zum festen Metall müßte, nach dem Virialsatze, mit $\frac{1}{2}|U_0|$ zusammenfallen. In Wirklichkeit aber ist, wie es aus der angeführten Tabelle ersichtlich wird, $J + S$ angenähert gleich U_0.

Tabelle 4.

Metall	Sublimationsenergie (S) kcal/Mol	Ionisationsenergie (J) kcal/Mol	$J + S$	$\lvert U_0 \rvert$
Li	50	123	173	210
Na	26	117	143	167
K	23	99	122	136
Rb	21	95	116	122
Cs	20	89	109	106

Es ist eine merkwürdige Tatsache, daß die rein statische Elektronengitter-Theorie von Haber[1]) sehr ähnliche Resultate betreffs der Energie und der Kompressibilität der Alkalimetalle lieferte. Dabei wurde aber eine der dritten Potenz des Abstandes umgekehrt proportionale Repulsionsenergie vorausgesetzt, während sich bei uns diese Energie unmittelbar aus der Vorstellung der „negativen Flüssigkeit", d. h. der ungeordneten Verteilung der Valenzelektronen zwischen den positiven Ionen ergibt.

Den Herren Akadem. A. Joffé und Prof. P. Ehrenfest bin ich für die eingehende Diskussion der vorliegenden Arbeit zum besten Dank verpflichtet.

Leningrad, Phys.-Technisches Röntgeninstitut, August 1924.

[1]) Berl. Ber. 1919, S. 990.

Nachschrift zu der Arbeit Intensität der Komponenten im Zeemaneffekt.

Von **L. S. Ornstein** und **H. C. Burger.**

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

(Eingegangen am 20. September 1924.)

Es wird gezeigt, daß eine andere Verallgemeinerung der Burger-Dorgeloschen Intensitätsregeln möglich ist, die genau zu demselben Resultat führt.

Im folgenden werden wir eine Verallgemeinerung der Burger-Dorgeloschen Intensitätsregeln für die Multipletts herleiten, die genau zu denselben Resultaten wie die früher gegebene Verallgemeinerung[1]) führt.

Wir werden sie nur für das ps-Triplett angeben.

Das Schema lautet für diesen Fall:

		$p_1 s$		$p_2 s$		$p_3 s$	
		$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$
2	1	a_1	—	—	—	—	—
1	1	—	b_1	—	y_1	—	—
1	0	a_2	—	x_2	—	—	—
0	1	a_3	—	x_3	—	a_3	—
0	0	—	b_2	—	y_2	—	β_2
0	−1	a_3	—	x_3	—	a_3	—
−1	0	a_2	—	x_2	—	—	—
−1	−1	—	b_1	—	y_1	—	—
−2	−1	a_1	—	—	—	—	—

Die angegebenen Zahlen a, b, x, y bedeuten die Intensitäten im transversalen Zeemaneffekt. Wir werden jetzt die Summenregel für die totale Energie ansetzen. Dann muß man bedenken, daß die senkrecht polarisierte Komponente in zwei Richtungen emittiert wird, bzw. im Longitudinaleffekt zirkular polarisiert auftritt[2]). In der energetischen Summenregel muß man also a, x und α doppelt oder b, y und β halb zählen.

Wir setzen nun in erster Linie an: Die Summe der senkrechten bzw. parallelen Komponenten gehorcht der Burger-Dorgeloschen Summenregel. Weiter setzen wir wieder voraus, daß jede Linie des Ganzen unpolarisiert ist.

Drittens setzen wir aber voraus, daß die Gesamtenergie, welche von den Niveaus 2, 1, 0, −1, −2 für die $p_1 s$ ausgeht, gleich ist, daß das-

[1]) Vgl. ZS. f. Phys. **28**, 135, 1924.

[2]) In seiner Arbeit in den Göttinger Nachrichten 1913 hat Herr Sommerfeld schon darauf hingewiesen, daß man die σ-Komponenten doppelt zählen muß.

selbe gilt für die Energien, die auf den magnetischen Niveaus 1, 0, — 1 dieser Linie ankommen. Das Analoge setzen wir für die anderen Linien voraus. Es ergibt sich dann, wenn p ein Proportionalitätsfaktor ist:

Für die $p_1 s$-Linie:

$$a_1 + a_2 + a_3 = b_1 + b_2 = 5p,$$

$$a_1 = \frac{b_1}{2} + a_2 = 2a_3 + \frac{b_2}{2},$$

$$a_1 + \frac{b_1}{2} + a_3 = 2a_2 + \frac{b_2}{2},$$

woraus folgt:

$$a_1 = 3p, \quad a_2 = \frac{3}{2}p, \quad a_1 = \frac{p}{2}$$

$$b_1 = 3p, \quad b_2 = 4p.$$

Für die Linie $p_2 s$:

$$x_2 + x_3 = \frac{y_1}{2} + \frac{y_2}{2} = 3p,$$

$$x_2 + \frac{y_1}{2} = 2x_3 + \frac{y_2}{2},$$

$$\frac{y_1}{2} + x_3 = 2x_2 + \frac{y_2}{2},$$

woraus folgt:

$$x_3 = x_2 = \frac{3}{2}p,$$

$$y_2 = 0,$$

$$y_1 = 3p.$$

Es ergibt sich hier die Landésche Zusatzregel (vgl. Sommerfeld, Atombau, 3. Aufl., S. 489) als notwendige Folge der Summenregel.

Für die $p_3 s$-Linie wird

$$a_3 = \frac{\beta_2}{2} = p.$$

Um ganze Zahlen zu erhalten, muß man p also gleich 2 wählen; man erhält so die schon in unserer ersten Mitteilung angegebenen Intensitäten.

Prof. Sommerfeld, dem wir diese Resultate brieflich mitgeteilt haben, schrieb uns, daß Herr Höhnl dieselben Resultate unabhängig von uns hergeleitet hat, er war aber so freundlich, uns die Veröffentlichung der Resultate zu überlassen, wofür wir ihm auch an dieser Stelle herzlichen Dank sagen.

Über eine Absorption des Lichtes bei offenen Sternhaufen.

Von **P. ten Bruggencate** in Göttingen.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 24. September 1924.)

Die Untersuchung der Farbenindizes (FI) und Helligkeiten der Sterne des offenen Haufens N. G. C. 1647, der Praesepe und der Hyaden hat ergeben, daß diese Haufen fast ausschließlich Zwergsterne enthalten. Es war dadurch möglich, die erwartete Veränderung des Farbenhelligkeitsdiagramms (FHD) mit dem Charakter der Haufen nach der Seite der offensten Sterngruppen hin sicherzustellen. Zwischen den Diagrammen der drei Sternhaufen einerseits und dem FHD für die Sterne des Sternsystems andererseits ergab sich ein ähnlicher Widerspruch wie beim FHD der Plejaden. Die Lösung des Widerspruchs dürfte bei N. G. C. 1647 in einer zu groß angenommenen Parallaxe und der absorbierenden Wirkung der vorgelagerten Ausläufer der dunklen Tauruswolke, bei der Praesepe und den Hyaden, wie bei den Plejaden, in der Wirkung einer allgemeinen Absorption des Lichtes der Haufensterne im Haufen selbst zu suchen sein. Endlich wird ein Versuch gemacht, die allgemeine Absorption bei den offensten, also relativ alten Sternhaufen zu erklären.

1. Das benutzte Material. Den bisherigen Untersuchungen über FHD von Sternhaufen[1]) lag ein umfangreiches, völlig homogenes Material zugrunde; waren doch immer photometrische Kataloge von Shapley benutzt worden, denen photographische und photovisuelle Aufnahmen mit dem großen Mt. Wilson-Spiegel zugrunde lagen. Alle gemessenen photographischen und photovisuellen Helligkeiten wurden immer, wie dies bei allen neuen Arbeiten der Fall ist, an die Polarsequenz angeschlossen. Dadurch war ein unmittelbarer Vergleich der Verteilung der Sterne des Haufens im FHD mit der Mt. Wilson-Colorkurve, wie sie Seares[2]) angibt, möglich, ohne irgend eine Verfälschung durch abweichende Skalen befürchten zu müssen. Bei den Sternhaufen, die wir hier untersuchen, liegt die Sache etwas anders. Die benutzten Kataloge der Haufen sind nicht an die Polarsequenz angeschlossen. Es werden dadurch kleine systematische Fehler entstehen beim Vergleich der Verteilung der Haufensterne nach Helligkeit und Farbe mit der Verteilung der Sterne des Sternsystems.

---

[1]) ten Bruggencate, Seeliger-Festschrift 1924, S. 50. Kienle und ten Bruggencate, Die absolute Helligkeit der Plejadensterne. ZS. f. Phys. **28**, 373—392, 1924.

[2]) Seares, Publ. Astr. Soc. Pacific **34**, 56, 1922.

Für den Haufen N. G. C. 1647 wurde ein Katalog von Hertzsprung[1]) benutzt. Der Katalog enthält von 184 Sternen photographische Größen und effektive Wellenlängen. Hier liegen die Verhältnisse insofern günstig, als der Zusammenhang zwischen der Hertzsprungschen Skale der photographischen Größen, deren Nullpunkt mit Hilfe von Plejadensternen festgelegt wurde, und der Mt. Wilson-Skale eingehend von Seares studiert worden ist[2]). In der zitierten Arbeit gibt Seares auch eine Formel an, die gestattet, die gemessenen effektiven Wellenlängen umzurechnen in Farbenindizes. Mit ihr habe ich die Farbenindizes gerechnet, die in den FHD als Abszissen gewählt werden. Aus der Untersuchung von Seares geht hervor, daß der von Hertzsprung angenommene Nullpunkt der Skale der photographischen Größen um 0,27 Größenklassen nach der Seite abnehmender Helligkeiten zu verschieben ist, um die Skale in Einklang mit der Mt. Wilson-Skale zu bringen. Ein FHD, das mit dem Hertzsprungschen Katalog gezeichnet wird, zeigt somit keinerlei Verzerrung, weder in der Richtung der Achse der Helligkeiten noch in der der Farbenindizes. Es ist lediglich längs der Achse der Helligkeiten um 0,27 Größenklassen verschoben. Berücksichtigen wir diese Verschiebung, so steht nichts mehr im Wege, die Verteilung der Haufensterne im Diagramm mit der Mt. Wilson-Colorkurve zu vergleichen.

Schwieriger liegt die Sache bei der Praesepe und den Hyaden. Hier war es mir nicht möglich, die in den benutzten Katalogen angegebenen Helligkeiten zu vergleichen mit Helligkeitsbestimmungen auf Mt. Wilson-Platten. Auf diese Weise konnte Seares für N. G. C. 1647 die Reduktionskonstanten ableiten. Dem FHD der Praesepe liegt ein Katalog von van den Bos zugrunde[3]); das Diagramm für die Hyaden stützt sich auf Messungen von Hertzsprung[4]). Der Fehler, der begangen wird, wenn man das nicht auf die Mt. Wilson-Skale reduzierte FHD der Praesepe und der Hyaden vergleicht mit dem Verlauf der Mt. Wilson-Colorkurve, kann jedenfalls nicht so groß sein, wie sich ergeben wird, um prinzipiell an den Schlußfolgerungen, die gezogen werden, etwas Wesentliches zu ändern. Ich möchte deshalb gleich an dieser Stelle betonen, daß die folgenden Untersuchungen keinen Anspruch erheben auf zahlenmäßige Genauigkeit. Dazu ist — neben den erwähnten Schwierigkeiten — das mir zugäng-

[1]) Hertzsprung, Mt. Wilson Contr. 100.
[2]) Seares, Mt. Wilson Contr. 102.
[3]) van den Bos, Bull. Astr. Netherlands, Nr. 15, S. 79, 1922.
[4]) Hertzsprung, Astr. Nachr. **209**, 115, 1919.

liche Material auch viel zu klein. Es kommt mir nur darauf an, zu zeigen, wie die Methode der FHD geeignet ist, den Aufbau der offenen und offensten Sterngruppen physikalisch tiefer zu erforschen, als es bisher möglich war.

2. Der offene Haufen N.G.C. 1647. Die Gedanken, die ich über die Verwendung der FHD zur Lösung von Problemen der Kosmogonie entwickelt habe[1]), beruhen wesentlich auf der Voraussetzung, daß die Diagramme Funktionen des Alters eines Sternhaufens sind. Theoretische Untersuchungen von Jeans[2]) stützen die plausible Annahme, daß das Altern eines Haufens mit einem allmählichen Auflösungsprozeß verbunden ist, so daß die Reihenfolge der Sternhaufen nach ihrem Alter die folgende sein dürfte: Von den konzentriertesten Kugelhaufen zu den offenen Haufen, an die, mit den offensten Gruppen als Bindeglieder, die reinen Bewegungshaufen anzureihen wären. Es ist klar, daß, ehe überhaupt mit der Lösung kosmogonischer Probleme mit Hilfe von FHD begonnen werden darf, die Voraussetzung dieser Methode sichergestellt sein muß. Dem Wunsch, die Veränderung im FHD beim Übergang von den offenen Haufen wie etwa Messier 37, über die offensten Gruppen zu den Bewegungshaufen zu studieren, entspringt auch diese Arbeit. Bei den Plejaden hatte sich gezeigt[3]), daß dieser Haufen weit jünger ist als erwartet wurde. Die Plejaden enthalten noch eine große Zahl von Riesensternen. So lag bis jetzt noch kein FHD eines Haufens vor, der schon so alt ist, daß seine sämtlichen Sterne aus dem Ast der Riesen in den Zwergast umgebogen sind. Im Haufen N.G.C. 1647, der seinem Aussehen am Himmel nach Ähnlichkeit mit der Praesepe hat und weit stärker aufgelöst ist als Messier 11 oder Messier 37[4]), haben wir nun einen Haufen gefunden, der sich, abgesehen von nur ganz wenigen Sternen (vielleicht 10 unter 184), bei denen es unbestimmt ist, ob sie Riesen oder Zwerge sind (FI zwischen $-0^m,10$ und $+0^m,10$!), aus lauter typischen Zwergen zusammenzusetzen scheint. Fig. 1 gibt das FHD dieses Sternhaufens wieder. Abszissen sind, wie immer, die FI, Ordinaten die scheinbaren Helligkeiten. Ein Übergang zur absoluten Helligkeit ist bei diesem Haufen unnötig. Aus seiner von Raab[5]) geschätzten Parallaxe ($0'',0022$) und seinem scheinbaren Durchmesser (Maximum 1°) läßt sich leicht abschätzen, daß

[1]) ten Bruggencate, Seeliger-Festschrift 1924, S. 60.
[2]) Jeans, Monthly Notices **82**, Nr. 3, 1921.
[3]) Kienle und ten Bruggencate, ZS. f. Phys. **28**, 373—392, 1924.
[4]) Raab, Lund Meddel. (2) **3**. Nr. 28, Plate 4, 7, 12, 24.
[5]) Raab, l. c.

man durch die Annahme einer gleichen Entfernung für alle Haufensterne keinen merklichen Fehler begeht.

In das Diagramm ist für eine Parallaxe von 0″,0022 für N. G. C. 1647 die Mt. Wilson-Colorkurve eingezeichnet (die strichpunktierte Linie in Fig. 1). Sie kann aufgefaßt werden als Mittellinie des Zwergastes im FHD der Sterne des Sternsystems. Die Zwerge des Sternsystems zeigen bekanntlich [1]) eine Streuung um diese Mittellinie von der ungefähren Breite einer Größenklasse.

Bei richtiger Parallaxe eines Sternhaufens und beim Fehlen einer Absorption verlangen wir, daß sich die Zwerge des Haufens mit einer

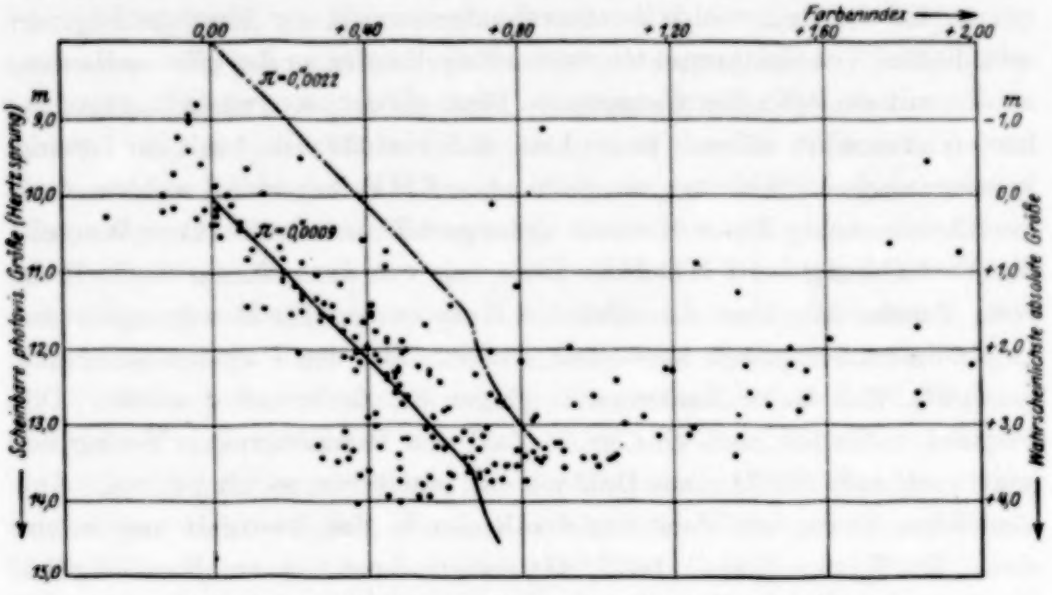


Fig. 1. Farbenhelligkeitsdiagramm für N. G. C. 1647.

Streuung von $\pm 0^m,5$ längs einer Kurve anordnen, die im Innern eines Streifens von der Breite einer Größenklasse und der Mt. Wilson-Colorkurve als Mittellinie verläuft. Diese Forderung gründet sich auf die plausible Annahme, daß der Entwicklungsweg der Sterne im FHD an jeder Stelle des Weltalls der gleiche sei. Diese Annahme bildet gleichzeitig die Grundlage einer vernünftigen Kosmogonie. Mit ihr werden z. B. alle Untersuchungen von Shapley über das größere galaktische System hinfällig.

Halten wir die Forderung einer gleichen Entwicklung stellarer Materie im ganzen Universum aufrecht, so werden wir notwendig dazu geführt, Abweichungen in der Anordung der Sterne eines Sternhaufens von der oben verlangten Verteilung zu erklären durch eine fehlerhaft

[1]) Siehe Mt. Wilson Report 1921, S. 270.

angenommene Parallaxe des Sternhaufens, durch vorhandene Lichtabsorption im Haufen, sei es allgemeiner oder selektiver Art, oder endlich durch die Wirkung absorbierender Wolken zwischen uns und dem Sternhaufen. Die Methode der FHD ist wohl die einzige, die über die in Sternhaufen möglicherweise vorhandene Absorption Aufschluß geben kann. Dabei ist nur die eine Schwierigkeit vorhanden, die Fehler in der Parallaxe von den Wirkungen einer Absorption zu trennen.

Gehen wir zurück zur Fig. 1, dem FHD des offenen Haufens N.G.C. 1647, und untersuchen die Anordnung der Zwerge des Haufens im FHD relativ zur Mt. Wilson-Colorkurve, die zur Parallaxe von Raab (0″,0022) gehört. Die Richtung des Zwergastes stimmt völlig überein mit der Richtung der Mt. Wilson-Colorkurve. Dagegen scheint der Ast um zwei Größenklassen nach der Seite schwächerer Helligkeiten hin verschoben zu sein. Für die große Streuung der Sterne zwischen $13^m,0$ und $14^m,0$ scheinbarer Größe nach FI gibt Hertzsprung die Erklärung, daß hier die Bestimmung effektiver Wellenlängen viel schwieriger ist, und deshalb die Fehler sehr rasch zunehmen. Wir sehen von diesen Sternen zunächst ab oder lassen diese Erklärung als ausreichend gelten. Die Verteilung der Zwerge des Haufens um eine durch den Punkt ($10^m,0$, 0,00 FI) parallel zur Mt. Wilson-Colorkurve gezeichnete Mittellinie (ausgezogene Linie in Fig. 1) hält sich völlig gleichmäßig innerhalb eines Streifens von der Breite einer Größenklasse. Man hat aus diesem Grunde keine Ursache, für diese Sterne eine allgemeine Absorption im Haufen selbst anzunehmen. Eine solche hat, wegen der verschieden großen Tiefenstellung der Sterne des Haufens in der absorbierenden Wolke, stets eine Vergrößerung der Streuung der Sterne eines bestimmten Spektralbereiches nach ihrer scheinbaren Helligkeit zur Folge. Wegen des Auftretens zahlreicher *b*-Sterne im Haufen dürfte auch keine merkliche selektive Absorption vorhanden sein. Eine selektive Absorption bewirkt eine Drehung des Zwergastes, der dann weniger steil verläuft, weil das Licht der blauen Typen stärker selektiv absorbiert wird als das Licht der röteren Typen.

Es läßt sich daher bei N.G.C. 1647 der Widerspruch zwischen der Lage des Zwergastes und der Lage der Mt. Wilson-Colorkurve (für die Parallaxe 0″,0022) in Fig. 1 nur auf einen Fehler in der Parallaxe oder auf eine allgemeine Absorption in einer vor N.G.C. 1647 liegenden Wolke zurückführen.

Die Grundlage für die Parallaxe von Raab bildet die Kapteynsche Methode der Parallaxenbestimmung von Sternhaufen, die sich auf der

Hypothese aufbaut, daß die scheinbaren Helligkeiten der Haufensterne sich nach einem Gaußschen Fehlergesetz verteilen. Der Mangel dieser Methode ist mehrfach diskutiert worden [1]). Ein Vergleich der auf diese Weise gewonnenen Parallaxen mit anderen Bestimmungen zeigt immer wieder, daß sie bedeutend größer sind als die auf anderem Wege erhaltenen, aber nie kleiner. Wir führen in Tabelle 1 einige Beispiele an.

Tabelle 1.

Sternhaufen	Parallaxe mit Kapteyns Methode		Parallaxe auf anderem Wege	
Praesepe	0″,024	Schouten	0,006 3	Schwarzschild
Plejaden	036	„	006	Hertzsprung u. Russell
Messier 3	000 55	„	000 07	Shapley
„ 13	000 75	„	000 09	„
„ 11	000 55	„	000 14	„
„ 37	002 50	„	000 40	„
„ 67	001 00	„	000 25	„
kl. Magelh. Wolke	000 08	Pannekoek	000 05	„

Es erscheint daher wohl berechtigt, die Parallaxe 0″,0022 als nicht verbürgt anzunehmen, und die, beim Fehlen jeder Absorption, gültige Parallaxe von N.G.C. 1647 aus der Verteilung seiner Zwerge im FHD zu bestimmen.

Berücksichtigt man die Korrektion des Nullpunktes der Hertzsprungschen Helligkeitsskale gegen die Mt. Wilson-Skale, so findet man, daß der absoluten Größe $0^m,0$ die scheinbare Größe $10^m,0$ nach Hertzsprung, also $10^m,27$ nach Mt. Wilson entspricht. Als Parallaxe findet man so

$$0,0 = 10,27 + 5 + 5 \log \pi,$$

womit

$$\pi = 0'',0009.$$

Danach dürfte die Parallaxe von N.G.C. 1647 also höchstens halb so groß sein, wie sie Raab mit Hilfe der Kapteynschen Methode findet. Ebenso gut ist es möglich, an der Parallaxe von Raab festzuhalten, und die Verschiebung des Zwergastes um zwei Größenklassen nach der Seite schwächerer Helligkeiten der Wirkung einer vorgelagerten absorbierenden Wolke zuzuschreiben. Diese Möglichkeit ist nicht ganz aus der Luft gegriffen, haben doch Pannekoek, Dyson und Melotte die Entfernung der dunklen Tauruswolken zu etwa 200 ps geschätzt — N.G.C. 1647 liegt

[1]) ten Bruggencate, ungedruckte Münchener Dissertation, und: Die Verteilungsfunktion der absoluten Leuchtkräfte. Naturwiss. **12**, 736, 1924, Nr. 37.

im Taurus — und ihr Absorptionsvermögen auf rund zwei Größenklassen angegeben. Die kleinste Entfernung, die für N.G.C. 1647 angenommen werden kann, ist 450 ps. Da N.G.C. 1647 scheinbar am Rand der Tauruswolken steht, diese aber näher sind, so ist die Lösung des Widerspruchs im FHD dieses Haufens am wahrscheinlichsten in der teilweisen Wirkung einer Absorption und einer Verkleinerung der Parallaxe des Haufens zu suchen. Man dürfte den Verhältnissen vielleicht am nächsten kommen, wenn man für das Licht der Haufensterne eine Absorption im Betrage von einer Größenklasse durch eine interstellare Wolke annimmt und den Rest der nötigen Verschiebung als Fehler der Parallaxe deutet. Dann kommt den Sternen der Größe $10^m,0$ in Wirklichkeit die Größe $9^m,0$ zu. Ordnet man ihnen die absolute Helligkeit $0^m,0$ zu, so findet man für die Parallaxe des Haufens den Wert $0'',0014$. Die Parallaxe ist sicher kleiner als $0'',0022$ und größer als $0'',0009$.

Was nun die *a*-, *f*- und *g*-Sterne schwächer als $13^m,0$ betrifft, so scheint mir die Erklärung Hertzsprungs[1]) nicht ausreichend zu sein. Die Unsicherheit der Bestimmung der effektiven Wellenlängen wächst bei Sternen der Größe $13^m,0$ etwa auf das doppelte gegenüber den Sternen der Größe $12^m,5$. Diese zeigen in unserem Diagramm eine Streuung der FI um $\pm 0^m,10$. Dann findet bei der Größe $13^m,0$ plötzlich ein Sprung in der Streuung der FI statt auf $\pm 0^m,40$. Die Unsicherheit in der Bestimmung effektiver Wellenlängen nimmt, wenn auch rasch, so doch gleichmäßig zu beim Übergang zu schwächeren Sternen. Man sollte also auch für die Streuung der Sterne nach FI eine gleichmäßige Zunahme und keine sprunghafte erwarten. Außerdem scheint sich der horizontale Streifen von Sternen zwischen $13^m,0$ und $14^m,0$ scheinbarer Helligkeit mit schwacher Neigung nach rechts bis 1,60 FI fortzusetzen. Sollte dies Zufall sein, wo doch Sterne heller als $12^m,0$ im Gebiet von + 0,80 FI bis + 1,60 FI fast vollständig fehlen? Ich deute diese Erscheinung vielmehr dahin, daß wir es hier nicht mit Haufensternen zu tun haben, wenigstens bei denen, die nicht in der Nähe der Colorkurve liegen, sondern mit den absolut hellsten Riesen der hinter dem Haufen liegenden Randteile von Milchstraßenwolken. Gibt man diesen Sternen vom Typus *g* die absolute Helligkeit $0^m,0$, was nur eine rohe Schätzung sein soll, und berücksichtigt man die allgemeine Absorption vom ungefähren Betrag einer Größenklasse durch die dunkle Tauruswolke, so wird man für die Milchstraßenwolken in der Taurusgegend auf eine

[1]) Hertzsprung. Mt. Wilson Contr. 100.

Entfernung von 3000 bis 4000 pars geführt, was ein ganz plausibler Wert sein dürfte.

3. Die Praesepe. Die Entfernung der Praesepe stimmt nahe überein mit der Entfernung der Plejaden, wie sie Hertzsprung[1]) und Russell[2]) bestimmt haben. Ihr scheinbarer Durchmesser ($2^0,5$) ist bedeutend kleiner. Man erhält also auch hier, ebenso wie bei den Plejaden, keine merkliche Verzerrung des FHD, wenn man die absoluten Sterngrößen durch die scheinbaren ersetzt. Dies ist bei der Konstruktion des FHD für die Praesepe geschehen. Fig. 2 gibt das Diagramm wieder. Die verschiedenen Zeichen, mit denen die Sterne eingetragen sind, finden später ihre Erklärung. Aus dem zitierten Katalog von van den Bos, der 55 Sterne enthält, sind in das Diagramm alle Sterne eingetragen, außer den Sternen 69, 89, 128 und 140 (nach den Nummern des Katalogs), die nach ihrer E. B. und ihrem Farbenindex, wie auch van den Bos bemerkt, nicht zum Haufen gehören. Es bleiben somit 51 Sterne übrig. Die Anzahl ist sehr klein, weshalb im folgenden das größte Gewicht auf das Prinzipielle der Untersuchungen zu legen ist. Wird die Rechnung später einmal mit einem größeren Material von FI und E. B. von Praesepesternen ausgeführt, so kann sie wohl zu anderen zahlenmäßigen Ergebnissen führen, aber prinzipiell wird sich nichts ändern.

Der Gang der Untersuchung ist wieder genau der gleiche wie bei N. G. C. 1647. Wieder wird mit Hilfe eines plausiblen Parallaxenwertes die Mt. Wilson-Colorkurve in das Diagramm eingezeichnet. Als wahrscheinlichster Wert der Parallaxe wurde der Wert $0''{,}0066$ angenommen. Er ist das Mittel aus den Parallaxen von Schwarzschild, Kohlschütter und van den Bos. Schwarzschild leitete für Praesepe die Parallaxe $0''{,}0063$ ab durch die Annahme, daß Praesepe und Hyaden sich im Raum parallel und mit gleicher Geschwindigkeit bewegen[3]). Diese Annahme hat Kohlschütter geprüft[4]), durch Vergleich der Richtung von Praesepemitte zum Konvergenzpunkt der Hyadengruppe mit dem Positionswinkel der E. B. der Sterne der Praesepe. Die Abweichung beträgt 14^0, ein Wert, der wohl innerhalb der Messungsfehler liegt, wenn man die Kleinheit der E. B. der Praesepesterne berücksichtigt. Eine zweite Prüfung ist die gleich große Raumgeschwindigkeit beider Gruppen. Die räumliche Geschwindigkeit der Hyadengruppe ist bekannt. Aus dem Abstand

---

[1]) Hertzsprung, Astr. Nachr. **195**.
[2]) Russell, Proc. Amer. Phil. Soc. Philadelphia **51**.
[3]) Schwarzschild, Astr. Nachr. **196**, 9, 1913.
[4]) Kohlschütter, ebenda **211**, 289, 1920.

der Mitte der Praesepe vom Konvergenzpunkt der Hyaden kann man bestimmen, welche Radialgeschwindigkeit die Sterne der Praesepe haben müssen, um die gleiche Raumgeschwindigkeit wie die Hyaden zu besitzen. Kohlschütter findet hierfür den Wert 36,1 km/sec. Nach Messungen von Schwarzschild beträgt die mittlere Radialgeschwindigkeit von sechs Praesepesternen 36 km/sec, also eine völlige Übereinstimmung. Auf Grund dieser Annahme findet Kohlschütter unter Verwendung eines etwas anderen Materials für die Parallaxe der Praesepe den Wert 0″,0058. Eine größere Parallaxe, nämlich 0″,0072 erhält er durch die Annahme, daß bei den Zwergen der beiden Gruppen die gleiche Beziehung zwischen absoluter Helligkeit und Farbenindex besteht. Endlich gibt van den Bos [1]) 0″,0078 als Parallaxe der Praesepe an. Er findet diesen Wert durch die Annahme, daß die hellen gelben Sterne der beiden Haufen die gleiche absolute photographische Größe besitzen. Schouten hat mit Hilfe der Kapteynschen Methode eine bedeutend größere Parallaxe gefunden, nämlich 0″,024. Dieser Wert ist zweifellos zu groß. Sollte der Wert 0″,0066, der der weiteren Untersuchung zugrunde liegt, vielleicht ein Minimalwert für die Parallaxe sein, so ändert, wie bei den Untersuchungen von Kienle und mir über die Plejadengruppe, auch hier eine Vergrößerung der Parallaxe prinzipiell nichts.

Vergleichen wir nun den Verlauf der Mt. Wilson-Colorkurve für die Parallaxe 0″,0066 mit der Anordnung der Praesepesterne im FHD. Nach den FI verteilen sie sich über das gleiche Intervall wie die Sterne von N. G. C. 1647, abgesehen davon, daß dieser Haufen eine bedeutend größere Anzahl von *b*-Sternen enthält. Ebenso wie bei N. G. C. 1647 liegen fast alle Sterne des Haufens unterhalb der Colorkurve, die zur angenommenen Parallaxe gehört. Und doch sind die Diagramme von N. G. C. 1647 und der Präsepe ganz verschieden. Bei N. G. C. 1647 ergab sich eine durchschnittliche Streuung der Sterne eines bestimmten Farbenindex nach ihrer scheinbaren Helligkeit von etwa einer Größenklasse. Bei Praesepe ist das Minimum der Streuung, das beim Farbenindex 0,50 oder 0,60 liegt, schon ungefähr zwei Größenklassen. Wir können hier durch eine Verschiebung der Colorkurve nach abnehmenden Helligkeiten, um vielleicht zwei Größenklassen, keine befriedigende Lösung des Widerspruches erhalten, wie dies bei N. G. C. 1647 der Fall war. Verschiebt man die Colorkurve nach der Seite abnehmender Helligkeiten, so ist dies gleichbedeutend mit der Annahme, daß die ursprünglich angenommene

[1]) van den Bos, B. A. N. 15.

Parallaxe des Haufens zu groß war, oder mit der Annahme einer allgemeinen Absorption in einer vorgelagerten Wolke. Da bei Praesepe eine solche Verschiebung der Colorkurve den Widerspruch nicht zu lösen vermag, hat man keinen Grund, die Parallaxe 0″,0066 als zu groß anzusehen, oder eine Absorption in vorgelagerten dunklen Wolken anzunehmen. Eine selektive Absorption kommt ebenfalls nicht in Frage, da die Neigung des Zwergastes übereinstimmt mit der Neigung der Colorkurve. Vielmehr sehen wir die einzige Lösung, auf die eben die große Streuung hindeutet, in einer allgemeinen Absorption des Lichtes der Haufensterne durch Nebel, die zum Haufen selbst gehören.

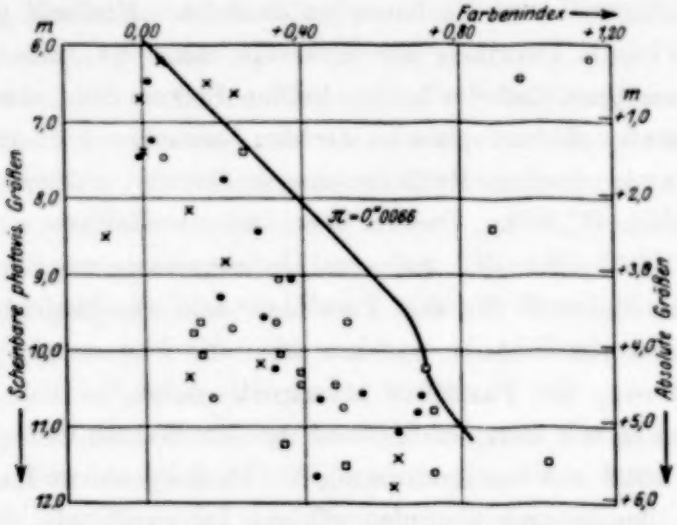


Fig. 2. Farbenhelligkeitsdiagramm für Praesepe.

× E. B. > 0″,035 ○ 0″,030 > E. B. > 0″,025
• 0″,035 > E. B. > 0″,030 □ E. B. < 0″,025

Wir haben damit eine gleiche Erscheinung gefunden, wie sie auch bei den Plejaden vorliegt.

Ist unsere Deutung richtig, so muß sich ein Gang der Größe der Absorption mit der Größe der E. B. der einzelnen Sterne zeigen, und zwar in dem Sinne, daß die Absorption wächst mit abnehmender E. B.: denn je kleiner die E. B. eines Haufensternes ist, desto größer wird, im Durchschnitt, seine Tiefenstellung im absorbierenden Nebel sein.

Im Katalog von van den Bos sind für die 51 Sterne, die hier benutzt sind, E. B. angegeben. Dadurch war es möglich, nach einem Zusammenhang zwischen E. B. und Absorption zu suchen, und ein solcher wurde tatsächlich im erwarteten Sinne gefunden. Der Weg der Untersuchung ist der folgende. Wir haben zuerst ein Maß für die Größe der Absorption für die einzelnen Sterne zu definieren. Ein solches Maß

liefert offenbar der Betrag (ausgedrückt in Größenklassen), um welchen ein bestimmter Stern parallel zur Helligkeitsachse zu verschieben ist, damit er auf die Colorkurve zu liegen kommt. Denn — die Parallaxe 0″,0066 setzen wir als richtig voraus, eine Absorption durch vorgelagerte Wolken sehen wir als nicht vorhanden an — wenn die scheinbare Helligkeit eines jeden Sternes um den richtigen Betrag der allgemeinen Absorption im Haufen selbst verbessert ist, so müssen sich die Zwerge des Haufens in gleichmäßiger Weise mit geringer Streuung ($\pm 0^m,5$ Größenklassen) um die Colorkurve anordnen. Führen wir also den Betrag einer solchen Verschiebung als Maß für die Größe der Absorption ein, so werden wir bei einigen Sternen die Absorption zu groß, aber bei ebenso vielen die Absorption zu klein ansetzen. Man wird also durch ein solches Verfahren einen sehr brauchbaren Durchschnittswert erhalten. Von der folgenden Rechnung sind die vier Sterne mit einem Farbenindex größer als $0^m,80$ ausgeschlossen worden, weil es bei diesen zweifelhaft ist, welche Beträge für die Absorption anzusetzen sind. Für die beiden Sterne mit dem Farbenindex $0^m,16$ und $0^m,23$, die oberhalb der Colorkurve liegen, wurde die Absorption Null angenommen. Nach der Parallaxe 0″,0066 für Praesepe haben diese Sterne die absolute Helligkeit $+ 0^m,5$, ein Wert. der mit ihrem Farbenindex sehr gut übereinstimmt.

Um nun eine Abhängigkeit der Absorption von der Größe der E. B. studieren zu können, habe ich die übrigbleibenden 47 Sterne in vier Gruppen nach der Größe ihrer E. B. eingeteilt. Die erste Gruppe umfaßt alle Sterne mit einer E. B., die größer ist als 0″,035, die zweite die Sterne, deren E. B. zwischen 0″,035 und 0″,030 liegt, die dritte Gruppe enthält Sterne mit einer E. B. zwischen 0″,030 und 0″,025, in die vierte Gruppe endlich fallen alle Sterne mit E. B. kleiner als 0″,025. Jede Gruppe ist mit einem besonderen Zeichen in Fig. 2 eingezeichnet. Die Sterne der Gruppe I sind Kreuze, die der Gruppe II sind Punkte, die der Gruppe III Ringe und endlich die der Gruppe IV Quadrate. Eine weitere Rechtfertigung dafür, daß für die zwei erwähnten Sterne die Absorption Null angenommen wurde, sehe ich in der Tatsache, daß sie zur Gruppe I der Sterne größter E. B. gehören, die also die geringste Absorption erleiden müßten. Nennen wir den Betrag der Verschiebung des i-ten Sternes der k-ten Gruppe parallel zur Helligkeitsachse, bis er auf die Colorkurve fällt, ausgedrückt in Größenklassen, a_i^k, so wurde für jede Gruppe die Summe $\sum_i a_i^k$ gebildet und durch die Zahl (n_k) der Sterne der betreffenden Gruppe dividiert. Die Werte $\frac{1}{n_k}\sum_i a_i^k$ für $k = 1, 2, 3$

und 4 bilden ein Maß für die durchschnittliche Absorption des Lichtes der Sterne der Gruppen I, II, III und IV. In der Tabelle 2 enthält die erste Spalte die Nummer der Gruppe und das betreffende Intervall der E. B., die zweite die Anzahl der Sterne der betreffenden Gruppe und die dritte die Zahlen $\frac{1}{n_k}\sum_i a_i^k$. Ein Gang der Absorption mit der E. B. im erwarteten Sinne ist nicht zu leugnen. Er tritt noch deutlicher hervor, wenn man, was wohl erlaubt ist, die erste und zweite Gruppe zusammenfaßt und aus der Gruppe IV vier Sterne ausschließt, die nach ihrer E. B. nur zweifelhafte Glieder der Gruppe sind, nämlich: Nr. 104, 202, 239, 280 (Katalog von van den Bos). Die Spalten 3 und 4 der Tabelle 3 geben die dem Folgenden zugrunde liegenden Daten. In Spalte 4 ist die gemittelte E. B. der Sterne der betreffenden Gruppe angegeben.

Tabelle 2.

Gruppe	Anzahl	Absorption
I: E. B. $>$ 0″,035	12	1m,60
II: 0″,035 $>$ E. B $>$ 0″,030	15	1 ,60
III: 0″,030 $>$ E. B. $>$ 0″,025	10	1 ,85
IV: E. B. $<$ 0″,025	10	2 ,10

Man kann nun noch versuchen, die Lage der dichtesten Teile des absorbierenden Nebels im Sternhaufen zu bestimmen. Nennt man μ die mittlere Eigenbewegung aller Sterne des Haufens, π ihre mittlere Parallaxe, μ_k und π_k die entsprechenden Größen, die zur k-ten Gruppe von Sternen gehören, so ist

$$\pi_k = \frac{\mu_k}{\mu} \cdot \pi,$$

eine Gleichung, die gestattet, die mittleren Parallaxen für die Sterne einer bestimmten Gruppe abzuleiten. Die Werte von μ_k sind in Spalte 4 der Tabelle 3 angegeben. Für μ, die mittlere Eigenbewegung aller Sterne, erhält man den Wert 0″,032. π habe ich zu 0″,0066 angenommen. Mit Hilfe dieser Werte findet man die Parallaxen der einzelnen Gruppen in der fünften Spalte von Tabelle 3.

Der Unterschied zwischen den Parallaxen der Gruppe I und III beträgt 30 Proz. des Wertes der mittleren Parallaxe. Man findet hieraus leicht für die maximale Abweichung der absoluten Helligkeiten der Sterne eines bestimmten Farbenindex am Rande der Gruppe gegen die im Zentrum, wie sie sich aus dem FHD bestimmen lassen, in welchem die

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Gruppe	Anzahl	Absorption	μ_k	π_k	r	Δr	ΔA	$\frac{\Delta A}{\Delta r}$
I	27	1m,60	0″,035	0″,0072	140 pars	40 pars	0m,25	0m,006
II	10	1 ,85	0 ,027	0 ,0055	180	20	0 ,50	0 ,025
III	6	2 ,35	0 ,024	0 ,0050	200			

scheinbaren Helligkeiten als Ordinaten gewählt sind, den Betrag $\pm$ 0,3 Größenklassen. Wenn man bedenkt, daß die E. B. wegen ihrer Kleinheit verhältnismäßig unsicher bestimmt sind, so daß den mittleren Parallaxen der einzelnen Gruppen kein allzu großes Gewicht zukommt, so kann man sagen, daß ein F H D bei dem die absoluten Helligkeiten als Ordinaten gewählt sind, statt der scheinbaren, wie es hier geschehen ist, der wirklichen Verteilung der Sterne des Haufens im F H D nicht näher kommt, da die aus den scheinbaren Helligkeiten und den Gruppenparallaxen hergeleiteten absoluten Helligkeiten keineswegs verbürgt sind.

Wenn trotzdem mit Hilfe der Gruppenparallaxen eine Schätzung der Dichte der absorbierenden Wolke vorgenommen wird, so ist zu betonen, daß die so erhaltenen Werte nur rohe Überschlagswerte sein können. Spalte 6 von Tabelle 3 gibt den Abstand der drei Gruppen von Sternen in Sternweiten (abgerundet auf 10 pars). Δr bedeutet die Entfernungsdifferenz je zweier Gruppen, ΔA die Differenz in der Absorption. Der Quotient beider Differenzen $\frac{\Delta A}{\Delta r}$ ist ein Maß für die Zunahme der Absorption im Haufen, also auch ein direktes Maß für die Dichte der absorbierenden Nebel. Aus dem Anwachsen dieses Quotienten auf den vierfachen Wert, wenn man tiefer in den Haufen eindringt, läßt sich auf eine rapide Dichtezunahme der absorbierenden Nebel gegen das Zentrum des Haufens schließen. Das Licht der Mehrzahl der Haufensterne — denn der Haufen setzt sich sicher aus mehr als 50 Sternen zusammen — wird wohl um rund 2,5 Größenklassen geschwächt werden. Es ist wahrscheinlich, daß die meisten Sterne des Haufens den Typen *A* 5 bis *F* 0 angehören. Jedenfalls zeigen die 50 Sterne ein ausgesprochenes Maximum der Häufigkeit in diesem Spektralbereich. Ihnen kommt dann die absolute Helligkeit + 2m,0 zu. Sie erscheinen uns ohne Absorption in der Entfernung, die einer Parallaxe von 0″,006 entspricht, als Sterne der Größe 8m,1, d. h. die Mehrzahl der Sterne der Praesepe wäre, bei Be-

rücksichtigung der Absorption, schwächer als $10^m,5$ bis $11^m,0$ photovisuell oder etwa $11^m,0$ photographisch. In der Tat besteht ein Katalog von photographischen Helligkeiten von Praesepesternen von Hertzsprung[1]). Der Katalog geht bis zu Sternen der Größe $16^m,7$ und enthält 39 Sterne heller als $11^m,0$ photographisch und 269 Sterne schwächer als $11^m,0$ photographisch, so daß dadurch die aus der raschen Zunahme der Absorption gefolgerte rohe Abschätzung bestätigt wird.

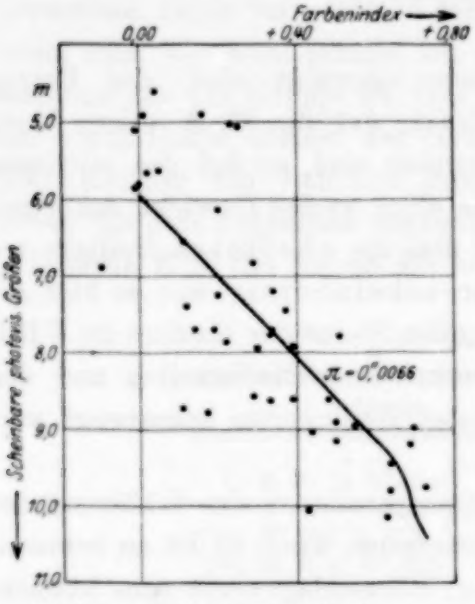


Fig. 3. Farbenhelligkeitsdiagramm der Praesepe, korrigiert wegen Absorption.

Endlich bleibt noch die Aufgabe übrig, zu zeigen, daß durch die Annahme einer allgemeinen Absorption in dem weiter oben angegebenen Betrage eine befriedigende Lösung des Widerspruchs zwischen der Lage der Praesepesterne im FHD und dem Verlauf der Colorkurve gefunden worden ist. Zu diesem Zweck ist in Fig. 3 das FHD der Praesepe gezeichnet, wenn die scheinbaren Helligkeiten der einzelnen Sterne um die geforderten Beträge wegen Absorption korrigiert werden. Man sieht aus der Abbildung, daß die errechneten Absorptionen gute Durchschnittswerte bilden. Es bleibt immer noch eine etwas größere Streuung übrig als bei den Zwergen des Sternsystems, die auch teilweise auf die Wahl der scheinbaren Helligkeiten als Ordinaten an Stelle der absoluten zurückzuführen sein wird.

4. Die Hyaden. Bei den Hyaden ist, wenn keine Absorption im Haufen selbst stattfindet, trotzdem ein ebenso enger Zusammenhang zwischen der scheinbaren Helligkeit und dem Farbenindex, wie er bei N.G.C. 1647 besteht, nicht zu erwarten. Die mittlere Parallaxe der Hyaden ist dafür zu groß. Hier wird sich, wenn die scheinbaren Helligkeiten als Ordinaten an Stelle der absoluten gewählt werden, eine merkliche Verzerrung in Richtung der Helligkeitsachse bemerkbar machen. Es ist hier nicht mehr erlaubt, alle Hyadensterne in praktisch der gleichen Entfernung anzunehmen.

---

[1]) Hertzsprung, Astr. Nachr. **205**, 71, 1917.

Die scheinbaren Helligkeiten und Farbenindizes der in Fig. 4 eingezeichneten 56 Sterne sind in dem zitierten Katalog von Hertzsprung enthalten. Es sind sämtliche Sterne, die dort als wahrscheinlich physische Mitglieder der Gruppe bezeichnet sind. Die absolute Helligkeit jedes Sternes der Gruppe läßt sich auf einfache Weise berechnen, wenn man die scheinbare Helligkeit, die Größe der E. B. und den Konvergenzpunkt der Gruppenbewegung kennt. Die E. B. dieser Sterne finden sich in Groninger Publikationen Nr. 14. Aus ihnen und dem Winkelabstand λ eines Sternes der Gruppe vom Zielpunkt wurden die Parallaxen gerechnet, nach der Gleichung:

$$\pi = 0{,}115\,\frac{\mu''}{\sin\lambda},$$

wie sie z. B. bei Rasmuson[1]) angegeben ist. Für diejenigen Sterne des Hertzsprungschen Katalogs, die auch bei Rasmuson vorkommen, habe ich die Parallaxen nicht neu gerechnet, sondern die von Rasmuson angegebenen benutzt. Sind die Parallaxen berechnet, so findet man unmittelbar aus der Gleichung

$$M = m + 5 + 5\log\pi$$

die absoluten Helligkeiten. Tabelle 4 enthält die absoluten photovisuellen Helligkeiten der benutzten 56 Sterne, geordnet nach der Größe der absoluten Helligkeit. Die erste Spalte enthält die Nummer der Sterne aus Groninger Publikationen Nr. 14; für die Sterne, die dort nicht vorkommen, ist die Nummer nach dem PGC von Bos angegeben.

Tabelle 4.

Nr.	M	Nr.	M	Nr.	M	Nr.	M
227	$+0^m{,}60$	44	$+2^m{,}71$	122	$+3^m{,}88$	317	$+5^m{,}59$
224	1,12	PGC 1056	2,71	77	3,99	306	5,81
79	1,24	245	2,71	233	4,08	297	5,91
28	1,25	255	2,73	364	4,13	242	5,92
143	1,36	34	2,83	163	4,20	238	5,94
385	1,54	371	2,84	206	4,26	253	6,13
PGC 1087	1,65	87	2,86	228	4,75	16	6,18
170	1,86	64	3,00	325	4,83	120	6,19
315	1,88	222	3,09	123	4,89	324	6,39
251	2,13	282	3,30	320	5,00	343	6,47
107	2,18	150	3,53	177	5,07	113	6,49
PGC 1047	2,37	258	3,60	74	5,21	3	6,62
38	2,42	1	3,61	114	5,26	390	7,30
56	2,66	30	3,82	212	5,49	12	8,49

[1]) Rasmuson, Lund Meddel. Ser. II, Nr. 26, S. 7.

Diese Werte liegen Fig. 4 zugrunde. Als Ordinaten sind also die absoluten Helligkeiten, als Abszissen wieder die Farbenindizes gewählt. Die in Fig. 4 gezeichnete Kurve gibt den Verlauf der Mt. Wilson-Colorkurve wieder. Ein Vergleich der Verteilung der Hyadensterne nach absoluter Helligkeit und Farbenindex mit dem Verlauf der Colorkurve führt abermals auf einen Widerspruch. Wieder liegen, wie bei Fig. 1 und 2, fast alle Sterne unterhalb der Colorkurve, auf der Seite schwächerer Helligkeiten. Dagegen ist hier die Streuung der Sterne eines bestimmten Farbenindex nach absoluten Helligkeiten, besonders bei den *a*-Sternen

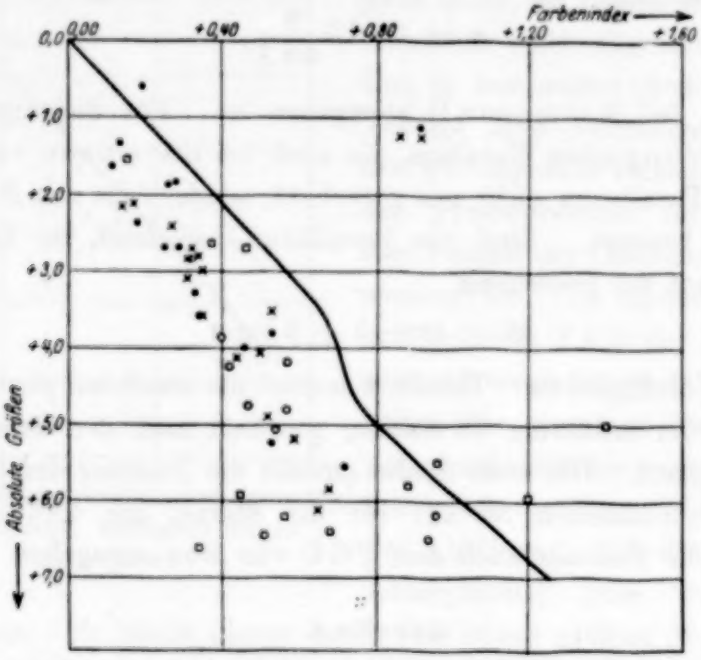


Fig. 4. Farbenhelligkeitsdiagramm für die Hyaden.

× E. B. > 0″,110 ○ 0″,100 > E. B. > 0″,090
• 0″,110 > E. B. > 0″,100 □ E. B. < 0″,090

(FI 0^m,00 bis 0^m,40) bedeutend kleiner als bei der Praesepe, und stimmt überein mit der Streuung der Zwerge im Sternsystem. Eine bedeutende Zunahme in der Streuung zeigt sich erst bei den *f*-Sternen, wo sie auf zwei bis drei Größenklassen wächst. Eine Lösung des Widerspruchs ließe sich bei den *a*-Sternen erzielen durch eine Verschiebung der Colorkurve um eine Größenklasse nach der Seite abnehmender Helligkeiten. Damit wäre aber die Frage bei den *f*-Sternen noch ungelöst, bei denen die sehr große Streuung abermals — ganz analog wie bei der Praesepe — auf eine starke Absorption im Innern des Haufens hindeutet. Die Verschiebung der Colorkurve müssen wir als mögliche Lösung fallen lassen. Sie würde bedeuten, daß der Widerspruch lediglich herrührt von einer

falschen Parallaxe der Hyaden oder von der Wirkung vorgelagerter absorbierender Wolken. Wegen der relativ geringen Entfernung der Hyaden erscheint es ausgeschlossen, daß die Parallaxe um 45 Proz. verfälscht ist. Eine Verschiebung der Colorkurve um eine Größenklasse führt auf diesen Betrag; sind doch außerdem die Hyaden derjenige Bewegungshaufen, der am besten auf Zielpunkt der Bewegung und Größe der Raumbewegung untersucht ist. Ebenso läge für die Annahme einer zwischen uns und den Hyaden befindlichen absorbierenden Wolke gar kein Grund vor. Eine solche müßte sich unbedingt in einem Sprung in den Sternzahlen der Hyadengegend bemerkbar machen. Davon ist aber nichts bekannt.

Eine Lösung dieser Art, wie sie bei NGC 1647 zum Ziele führte, kann bei den Hyaden nicht in Betracht kommen. Vielmehr sehe ich wieder die einzige Möglichkeit der Lösung des Widerspruchs in der Annahme einer allgemeinen Absorption des Lichtes der Hyadensterne durch Nebel, die mit den Hyaden verbunden sind. Ist diese Deutung richtig, so werden die *a*-Sterne am gleichmäßigsten durch die Absorption beeinflußt, wie aus ihrer geringen Streuung nach absoluten Helligkeiten zu schließen ist, während für die *f*-Sterne die Absorption ganz verschieden sein kann. Die Mehrzahl der *a*-Sterne muß jedenfalls nahezu die gleiche Tiefenstellung in der Wolke besitzen, während dies im Gegensatz dazu bei den *f*-Sternen nicht der Fall ist. Ordnet man also die Sterne der Gruppe in Analogie zur Praesepe wieder nach ihrer Eigenbewegung — hier kann man sie auch nach der Parallaxe ordnen, weil diese für jeden Stern berechnet ist, was die Zusammensetzung der gebildeten Gruppen wenig ändert, sind doch auch die Parallaxen gar nicht unabhängig von den E. B. zu gewinnen —, so bedeutet die verschiedene Tiefenverteilung der *a*- und *f*-Zwerge der Hyaden in dem absorbierenden Nebel nichts weiter, als daß die *a*-Sterne alle nahezu die gleiche E. B. besitzen müssen, während unter den *f*-Sternen solche von großer mittlerer und kleiner E. B. vorkommen können. Ein Blick auf Fig. 4, in die, wegen der Analogie zur Praesepe, die Sterne wieder in vier Gruppen nach der Größe ihrer E. B. mit verschiedenen Zeichen eingezeichnet sind, zeigt sofort, daß dieser aus der angenommenen Lösung des Widerspruchs durch Absorption im Innern der Sterngruppe notwendig folgende Schluß über die Verteilung der E. B. auf die *a*- und *f*-Sterne erfüllt ist. Gruppe I enthält alle Sterne mit E. B. größer als 0″,110 (mittlere E. B. der Gruppe 0″,118); Gruppe II enthält die Sterne, deren E. B. zwischen 0″,100 und 0″,110 fällt (Mittel 0″,106); zu Gruppe III gehören Sterne mit einer E. B. zwischen 0″,090 und 0″,100 (Mittel 0″,097);

Gruppe IV endlich setzt sich aus allen Sternen zusammen mit E. B. kleiner als 0″,090 (Mittel 0″,077). Unter den *a*-Sternen haben wir 9 Sterne, die zur Gruppe I gehören, 10 Sterne der Gruppe II, einen Stern der Gruppe III und drei Sterne der Gruppe IV. Bei den *f*-Sternen liegt eine viel gleichmäßigere Verteilung über die E. B.-Gruppen vor, wie es sein muß, wenn unsere Deutung richtig sein soll. Hier haben wir 8 Sterne der Gruppe I, 4 Sterne der Gruppe II, 7 Sterne der Gruppe III und 4 Sterne der Gruppe IV. Dieses Ergebnis führt uns dazu, diese wahrscheinliche Lösung noch weiter zu studieren. Da die Mehrzahl der *a*-Sterne zu den zwei ersten Gruppen mit den größten E. B. gehören, so liegen sie im vorderen Teile der absorbierenden Wolke. Wir wollen nun untersuchen, ob auch hier ein Gang der Absorption mit der Größe der E. B. vorhanden ist. Das Vorhandensein eines solchen Ganges, wie er sich bei den Praesepesternen gezeigt hat, ist die zweite notwendige Folgerung, die wir aus unserer Deutung ziehen müssen. Läßt sich eine Abnahme der Absorption mit wachsender E. B. nicht feststellen, so muß die Richtigkeit der Lösung bezweifelt werden.

Tabelle 5.

Gruppe	Anzahl		Absorption		E. B.	
I: E. B. $>$ 0″,110	19	34	1m,48	1m,32	0″,118	0″,113
II: 0″,110 $>$ E. B. $>$ 0″,100	15		1m,12		0″,106	
III: 0″,100 $>$ E. B. $>$ 0″,090	10		1m,78		0″,097	
IV: E. B. $<$ 0″,090	12		2m,29		0″,077	

Tabelle 5 zeigt, daß ebenfalls ein Gang der Absorption mit der E. B. im erwarteten Sinne vorhanden ist. Daß für Gruppe I ein etwas zu großer Wert für die Absorption herauskommt, rührt von vier Sternen her, deren E. B. im Vergleich zur mittleren E. B. des ganzen Haufens so groß ist, daß es fraglich erscheint, ob sie als wirkliche Glieder der Gruppe anzusehen sind. Aus diesem Grunde ist es wohl berechtigt, ebenso wie bei Praesepe, die Gruppen I und II zusammenzufassen, wie es in Tabelle 5 angedeutet ist. Die weitere Untersuchung über die Dichte der absorbierenden Wolke im Haufen soll nun nicht ausgeführt werden mit der Gruppierung der Sterne nach E. B., sondern mit einer solchen nach der Parallaxe, weil diese zuverlässigere Resultate zu liefern verspricht. Wir bilden abermals drei Gruppen. Für die Sterne der ersten Gruppe ist $0''{,}025 < \pi \leqq 0''{,}028$, für diejenigen der zweiten Gruppe ist $0''{,}021 < \pi \leqq 0''{,}025$, und für die der dritten Gruppe ist $\pi \leqq 0''{,}021$. In der ersten Gruppe kommen die eben erwähnten vier Sterne nicht vor.

Außerdem sind in ihr vier weitere Sterne nicht enthalten, deren Parallaxe größer ist als 0″,028. Würde man sie mit in Gruppe I aufnehmen, so würde das Ergebnis, dem ja sowieso nur der Wert einer Überschlagsrechnung zukommt, nur ganz unwesentlich geändert. Zur Bildung einer eigenen Gruppe sind vier Sterne zu wenig. — Abermals werden die Werte des Quotienten $\frac{\Delta A}{\Delta r}$ als ein Maß für die Dichte der absorbierenden Nebel bestimmt. Tabelle 6 entspricht der Tabelle 3. Sie enthält die Ergebnisse der Rechnung.

Tabelle 6.

Gruppe	Anzahl	A	π_k	r	Δr	ΔA	$\frac{\Delta A}{\Delta r}$
I	22	1m,04	0″,027	37 pars	5 pars	0m,68	0m,136
II	15	1 ,72	0 ,024	42	14	0 ,72	0 ,051
III	11	2 ,44	0 ,018	56			

Wir haben hier eine andere Erscheinung, wie bei Praesepe. Dort war die größte Dichte der absorbierenden Wolke verbunden mit den Sternen der Gruppe III und lag wohl ziemlich im Zentrum der Gruppe. Hier scheint die Wolke am dichtesten zu sein bei den Sternen der Gruppe I. Diese Gruppe enthält aber, wie wir sahen, vor allem die absolut helleren *a*-Sterne; d. h. die Hauptnebelmasse scheint in den Hyaden, wie bei den Plejaden, mit den absolut hellsten Sternen verbunden zu sein. Dies ist ein sehr interessantes, und wie im folgenden Abschnitt sich zeigen wird, auch in kosmogonischer Hinsicht wichtiges Ergebnis.

5. Versuch einer Erklärung der absorbierenden Nebel in offenen Sternhaufen. Es ist ein auffallendes und vielleicht zunächst merkwürdiges Ergebnis, daß in drei ganz offenen Sterngruppen, den Plejaden, der Praesepe und den Hyaden — die Hyaden gehören ja eigentlich schon zu den typischen Bewegungshaufen, und nur der Kürze halber fassen wir diese Sterngruppe mit den beiden anderen unter dem Namen „offene Sternhaufen“ zusammen — eine allgemeine Absorption des Lichtes der Haufensterne durch Nebelmassen, die zu den Haufen selbst gehören müssen, nachgewiesen werden kann. Es erscheint wohl gewagt, eine Antwort auf die Frage, woher diese absorbierenden Wolken kommen, geben zu wollen. Die Annahme, daß die Haufen eben gerade zufällig eine dunkle Wolke auf ihrer Bahn durch den Weltraum durchqueren, ist aber so unbefriedigend, vor allem da diese Erscheinung bei drei Haufen auftritt,

daß man sie fallen lassen muß und deshalb den Ursprung der Nebel im Haufen selbst zu suchen hat. Wenn wir dies tun, so muß er sich im Haufen im Laufe der Zeit gebildet haben. Die einzigen Sterne, von denen man auf Grund unserer kosmogonischen Anschauungen annehmen kann, daß sie an irgend einem Punkte ihrer Entwicklung vom roten Riesen zum roten Zwerg Materie abspalten, sind diejenigen Sterne, deren Masse dazu ausreicht, daß sie den *B*- und *O*-Typus erreichen. Die Fortsetzung der Spektralreihe von *A* über *B* und *O* führt bekanntlich zu den planetarischen Nebeln. Was scheinen die planetarischen Nebel anderes zu sein, als Sterne, die wegen ihrer großen Masse und hohen Temperatur instabil geworden sind und in einen stabilen Zustand zurückstreben durch Abspaltung von Materie? Wir können also dunkle absorbierende Nebelmassen nur in solchen Sternhaufen erwarten, in denen Sterne so großer Masse ursprünglich vorhanden waren, daß sie die *B*-Typen im Laufe der Entwicklung erreichen konnten, und die so alt sind, daß diese Sterne den instabilen Zustand der Materieabspaltung bereits hinter sich haben, also, was das Wahrscheinlichste sein dürfte, sich schon auf dem Ast der Zwerge befinden. Wenn wir überhaupt von einem Sternhaufen ein so großes Alter annehmen können, so ist es von der Sterngruppe der Hyaden, die schon so weit aufgelöst ist, daß die Zusammengehörigkeit der Sterne nur noch auf Grund der E. B. festzustellen ist. Und gerade hier findet man dunkle Nebel vor, und zwar in größter Dichte verbunden mit den absolut hellen *a*-Sternen, also mit solchen Sternen, von denen am ehesten anzunehmen ist, daß sie von den *B*- und *O*-Typen in den Zwergast abgewandert sind. Die zahlreichen *f*-Sterne der Hyaden haben wohl gar nicht die früheren Typen erreicht, sondern ihr Lebensweg hat wahrscheinlich durch den Keil des FHD geführt.

Bei der Praesepe ist es nicht möglich festzustellen, ob die Nebel vor allem mit absolut hellen Sternen verbunden sind. Jedoch ist es sehr wahrscheinlich, weil die Zunahme der Absorption gegen das Zentrum ungeheuer rasch ist und deshalb die Nebel wohl im Zentrum der Gruppe die größte Dichte zeigen. Dort sind aber auch die massigsten Sterne zu erwarten. Außerdem liegen unseren Untersuchungen, wie erwähnt wurde, nur die absolut hellsten Sterne zugrunde.

Von den Plejaden konnte gezeigt werden [1]), daß diese Gruppe noch eine große Zahl von *a*- und *f*-Riesen enthält, oder wenigstens von *a*- und *f*-Sternen, die auf der Grenze zwischen Riesen und Zwergen liegen. Die

[1]) Kienle und ten Bruggencate, ZS. f. Phys. **28**, 373—392, 1924.

Plejaden bilden daher ohne Zweifel die jüngere Sterngruppe im Vergleich zur Praesepe oder den Hyaden. Bei den Plejaden sind aber die Nebel als helle Nebel bekannt, verbunden mit absolut hellen Plejadensternen, wie es notwendig sein muß, wenn der Prozeß der Materieabspaltung noch nicht vollendet oder doch sicher noch nicht so weit der Vergangenheit angehört, wie bei den Sternen der Praesepe oder der Hyaden.

Ich glaube, daß das Vorhandensein absorbierender Nebel in den offensten, also relativ sehr alten Sterngruppen und ihr Fehlen in den Kugelhaufen, also relativ sehr jungen Sterngruppen, eine neue Stütze für die Kosmogonie bildet, wie sie sich im Laufe der Arbeiten über die FHD der Sternhaufen herausgebildet hat. Die Kugelhaufen sind noch so jung im Vergleich zur Entwicklungsdauer der Sterne, daß die großen Massen sich noch gar nicht bis zur Katastrophe der Materieabgabe entwickelt haben. Die ersten Anzeichen des Instabilwerdens der früheren Typen bilden in den Kugelhaufen sicher die Haufenveränderlichen. Und, wenn man der Meinung ist, wie ich es in einer früheren Arbeit ausgesprochen habe[1]), daß diese Haufenveränderlichen und Übergiganten zu den *O*-Typen und planetarischen Nebeln hinführen, so muß man doch verlangen, in alten Sterngruppen die Reste der planetarischen „Nebel" zu finden.

Göttingen, Sternwarte, 19. September 1924.

---

[1]) ten Bruggencate, Seeliger-Festschrift 1924, S. 63.

Über das Funkenspektrum des Kaliums.

Von **W. Dahmen** in Bonn.

I. Mitteilung.

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 22. September 1924.)

Das Kaliumfunkenspektrum wird in dem Gebiete oberhalb λ 3400 bis etwa λ 7000 Å.-E. mit großer Dispersion aufgenommen und ausgemessen.

Nachdem bereits früher im hiesigen Institut die Funkenspektren von Cäsium [1]) und Rubidium [2]) aufgenommen und gemessen wurden, soll in der vorliegenden Arbeit über neue Messungen im Kaliumfunkenspektrum berichtet werden, die ich auf Veranlassung von Prof. Konen unternommen habe. Die Messungen erstrecken sich auf das Gebiet oberhalb λ 3400 bis etwa λ 7000 Å.-E. Zur Erzeugung des Spektrums diente das Verfahren Gehlhoffs, wobei die Entladung vor sich geht zwischen Kaliumelektroden, die sich in einer Argonatmosphäre von einigen Millimeter Druck befinden. Infolgedessen erscheinen auf der photographischen Platte neben den Funkenlinien einige wenige Bogenlinien des Kaliums und zur Hauptsache Argonlinien. Daneben wurden die beiden *D*-Linien des Natriums und einige Heliumlinien gemessen. Als Normalen dienten außer den als internationale Normalen anerkannten Eisenlinien Normalen nach St. John und Babcock [3]) und Burns, Meggers und Merrill [4]). Außerdem konnten die Heliumlinien und die von Meggers [5]) interferometrisch gemessenen Argonlinien zur Kontrolle herangezogen werden.

Die Ausmessungen und Berechnungen der Linien geschahen in der bekannten Weise, wobei ein mittlerer Fehler von etwa $^3/_{1000}$ Å.-E. angenommen werden kann.

In der folgenden Tabelle sind die Wellenlängen und Schwingungszahlen der gemessenen Kaliumlinien angegeben. Die Reduktion auf Vakuum geschah nach der Tabelle von Meggers und Peters [6]).

---

[1]) A. Sommer, Ann. d. Phys. **75**, 163, 1924.
[2]) J. Reinheimmer, ebenda **71**, 162, 1923.
[3]) St. John und Babcock, Astrophys. Journ. **53**, 260, 1922.
[4]) Burns, Meggers und Merrill, Bull. Bur. of Stand. **13**, 245, 1916.
[5]) W. F. Meggers, Interference measurements in the spectra etc.
[6]) W. F. Meggers und C. G. Peters, Astrophys. Journ. **50**, 56, 1919.

Int.	λ_{Luft}	λ_{Vakuum}	ν_{Vakuum}	Serienbeziehung	Int.	λ_{Luft}	λ_{Vakuum}	ν_{Vakuum}	Serienbeziehung
2	3433,324	3434,315	29117,97		1	4093,697	4094,848	24420,93	
4	3439,996	3440,978	29061,51		1	4112,071	4113,227	24311,81	
8	3530,707	3531,713	28314,87		1	4112,838	4113,994	24307,28	
5	3608,871	3609,897	27701,62		3	4114,952	4116,108	24294,79	
5	3618,429	3619,457	27628,45		1	4120,884	4122,042	24259,82	
1	3626,390	3627,420	27567,78		6	4134,721	4135,883	24178,63	
3	3668,627	3669,668	27250,42		5	4149,171	4150,337	24094,43	
1	3675,703	3676,746	27197,96		1	4180,653	4181,727	23913,57	
6	3681,525	3682,575	27154,91		9	4186,226	4187,402	23881,16	
1	3716,594	3717,647	26898,73		1	4186,607	4187,783	23878,98	
2	3721,344	3722,398	26864,40		1	4191,794	4192,971	23849,44	
2	3739,125	3740,184	26736,65		1	4195,339	4196,517	23829,29	
3	3744,404	3745,464	26698,96		1	4209,498	4210,680	23749,13	
1	3756,635	3757,699	26612,03		5	4222,975	4224,161	23673,34	
4	3767,372	3768,438	26536,19		5	4225,605	4226,791	23658,61	
1	3783,192	3784,262	26425,23		1	4244,446	4245,638	23553,59	
4	3787,901	3788,972	26392,74		1	4247,434	4248,627	23537,02	
2	3800,141	3801,216	26307,37		2	4257,648	4258,843	23480,56	
1	3816,549	3817,628	26194,28		7	4263,312	4264,508	23449,36	
3	3817,541	3818,620	26187,47		1	4269,001	4270,199	23418,11	
1	3861,412	3862,503	25889,95		1	4275,204	4276,404	23384,13	
1	3873,747	3874,841	25807,51		1	4284,853	4286,055	23331,48	
1	3883,358	3884,455	25743,64		1	4288,651	4289,853	23310,82	
1	3885,501	3886,599	25729,44		3	4304,937	4306,144	23222,63	
1	3886,702	3887,800	25721,49		1	4305,265	4306,472	23220,86	
6	3891,449	3892,544	25690,10		4	4309,076	4310,284	23200,33	
8	3897,870	3898,970	25647,80		1	4314,824	4316,033	23169,42	
2	3899,242	3900,343	25638,79		4	4332,024	4333,238	23077,43	
1	3923,053	3924,159	25483,17		3	4339,977	4341,193	23035,14	
1	3926,338	3927,446	25461,84		1	4342,242	4343,459	23023,13	
1	3934,304	3935,414	25410,29		1	4356,499	4357,720	22947,78	
4	3942,505	3943,617	25357,43		1	4362,053	4363,275	22918,57	
1	3942,778	3943,890	25355,68		2	4362,865	4364,087	22909,05	
6	3955,207	3956,322	25276,00		1	4367,848	4369,071	22888,16	
3	3956,099	3957,215	25270,30		1	4374,870	4376,095	22851,42	
2	3959,777	3960,893	25246,83		3	4375,954	4377,180	22845,76	
3	3966,687	3967,805	25202,85		1	4383,780	4385,008	22804,98	
3	3972,551	3973,671	25165,65		1	4385,057	4386,285	22798,34	
1	3991,775	3992,899	25044,46		3	4388,129	4389,358	22782,38	
2	3992,080	3993,204	25042,55		2	4420,904	4422,141	22613,48	
3	3995,321	3996,446	25022,23		1	4423,716	4424,954	22599,10	
5	4001,200	4002,327	24985,47		1	4439,467	4440,709	22518,93	
1	4012,014	4013,144	24918,12		1	4448,883	4450,128	22471,26	
1	4017,509	4018,640	24884,04		1	4460,559	4461,807	22412,44	
1	4024,920	4026,053	24838,22		3	4466,658	4467,908	22381,84	
2	4026,289	4027,423	24829,77		2	4474,749	4476,001	22341,37	
1	4039,692	4040,829	24747,40		1	4490,986	4492,242	22260,60	
3	4041,367	4042,505	24737,14		1	4502,946	4504,205	22201,48	
2	4042,594	4043,732	24729,63		4	4505,340	4506,600	22189,68	
2	4042,951	4044,089	24727,45		2	4595,613	4596,896	21753,81	
10	4044,174	4045,313	24719,97	$1\,s-3\,p_1$	5	4608,425	4609,712	21693,33	
10	4047,272	4048,412	24701,04	$1\,s-3\,p_2$	1	4659,317	4660,617	21456,39	
1	4065,209	4066,353	24592,06		2	4829,212	4830,563	20701,52	
2	4072,034	4073,180	24550,84		4	5005,586	5006,757	19973,01	

Int.	λ_{Luft}	λ_{Vakuum}	ν_{Vakuum}	Serienbeziehung	Int.	λ_{Luft}	λ_{Vakuum}	ν_{Vakuum}	Serienbeziehung
1	5056,182	5057,582	19772,29		1	6427,690	6428,463	15555,83	
1	5286,955	5288,422	18909,23		1	6483,148	6484,936	15420,34	
1	5310,208	5311,682	18826,43		1	6614,384	6615,207	15116,67	
3	5359,684	5361,170	18652,65	?$2p_1-6d$	1	6666,456	6668,293	14996,34	
2	5470,065	5471,583	18276,25		1	6861,382	6863,272	14570,31	
1	5642,674	5644,236	17717,19		1	6863,618	6865,508	14565,56	
5	5801,775	5802,379	17234,30	?$2p_1-4s$	1	6886,715	6888,611	14516,72	
2	6120,219	6121,909	16334,77		3	6911,180	6913,084	14465,42	?$2p_2-3s$
1	6243,147	6244,870	16013,14		5	6938,902	6940,812	14407,54	?$2p_1-3s$
1	6246,465	6248,189	16004,64		4	6965,452	6967,370	14352,61	$2p_1-4d$
2	6307,240	6309,981	15854,80		1	7143,866	7145,732	13994,37	

Die Reduktion aufs Vakuum rechtfertigt sich dadurch, daß die benutzten Normalen auf 760 mm Luft bezogen sind Ob daneben noch eine Druckverschiebung der Linien des K-Spektrums vorhanden ist, läßt sich nicht entscheiden, da der Druck in den benutzten Röhren nicht gemessen werden konnte. Die Abweichungen in den gemessenen Werten der Bogenlinien scheinen darauf hinzudeuten, daß das zutrifft.

Nach dem Sommerfeld-Kosselschen[1]) Verschiebungssatz soll das Funkenspektrum des Kaliums eine ähnliche Struktur zeigen wie das Argonbogenspektrum. Qualitativ kann man nach meinen bisherigen Ergebnissen das Vorhandensein einer derartigen Ähnlichkeit als gesichert annehmen. Wieweit sich hier eine quantitative Übereinstimmung zeigen wird, besonders wie sich das Kaliumfunkenspektrum in Serien analysieren läßt, bildet den Gegenstand einer weiteren Untersuchung, über deren Ergebnis ich noch berichten werde.

[1]) A. Sommerfeld und W. Kossel, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 240, 1919.

Zum Parallelismus der Schwärzungskurven.

Von **W. J. Beekman** und **F. Oudt** in Utrecht.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 20. September 1924.)

Es wird gezeigt, daß die Schwärzungskurven photographischer Platten für verschiedene Wellenlängen für einige Platten wohl, für andere nicht durch parallele Verschiebung zur Deckung zu bringen sind.

Eine Veröffentlichung von Buisson und Fabry[1]) über die Form der Schwärzungskurven als Funktion der Wellenlänge veranlaßte uns, einige Resultate mitzuteilen, die wir diesbezüglich bei einer Eichung von Rauchglasschwächern erhalten haben.

Wir beabsichtigten, das Maß der Schwächung durch ein Rauchglas photographisch als Funktion der Wellenlänge zu bestimmen. Das geschah folgendermaßen. Von einer konstanten Lichtquelle wurde mittels eines Spektrographen ein kontinuierliches Spektrum auf eine photographische Platte entworfen. Auf derselben Platte wurde auch ein Spektrum der Lichtquelle aufgenommen, geschwächt durch die zu eichenden Rauchgläser. Die Rauchgläser waren so zu einem Satz vereinigt, daß sie mit einer Glasplatte, deren Dichtegrad als 100 angenommen wurde, den Spalt des Spektrographen in fünf gleichmäßig beleuchtete Teile teilten.

Es wurde nun eine Schwärzungsskale entworfen, indem auf diese Art auf dieselbe Platte mit der gleichen Belichtungszeit bei verschiedener Breite des Spaltes vier Spektren photographiert wurden. In dem kontinuierlichen Spektrum ist die Intensität eines schmalen Teiles der Breite des Spaltes proportional. Zur Orientierung im Spektrum wurde auf den verschiedenen Spektren ein Heliumspektrum superponiert.

Es entstanden auf diese Weise vier Spektren, die in der Höhe auf fünf Teile verschiedener Intensität verteilt waren.

Die erhaltenen Spektren wurden mit dem Mikrophotometer nach Moll durchphotometriert.

In jedem der 20 Photogramme wurde gemessen:

1. Ausschlag der ungeschwärzten Platte.
2. Ausschlag bei jeder He-Linie.

---

[1]) Rev. d'Opt. Nr. 1, 1924.

Alle diese Ausschläge wurden auf einen und denselben Normalausschlag der ungeschwärzten Platte reduziert. Dann wurden auf einseitig logarithmisches Papier aufgetragen: die Spaltbreiten, welche die Intensitäten geben in der logarithmischen Skale, die reduzierten Ausschläge in der gewöhnlichen Skale. Auf diese Weise erhält man für die Schwärzungskurve für jede Wellenlänge 20 Punkte [1]).

Die Eichung geschah im Wellenlängenbereich 4000 bis 5000 Å.

Zur Vereinfachung der Rechnung wurde für ein kleines Gebiet von etwa 200 Å die Parallelität der Kurven vorausgesetzt, was jedenfalls erlaubt ist und zudem nachher kontrolliert wurde.

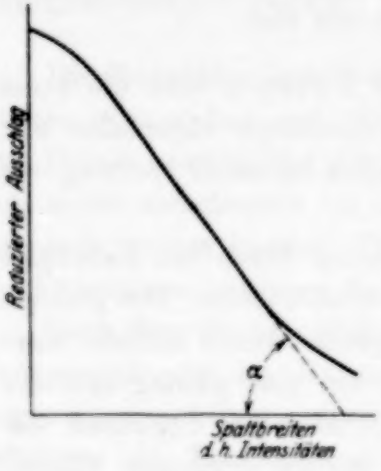


Fig. 1.

Für diese kleinen Wellenlängenbereiche wurde die Kurve also durch 40 bis 60 Punkte abhängig von der Zahl der He-Linien in diesem Gebiet festgelegt. Es war dadurch möglich, die Kurven für jede Wellenlänge bis auf 2 Proz. genau zu konstruieren.

Zuerst benutzten wir eine panchromatische Platte (Ilford panchromatic rapidprocess backed).

Wir fanden so, daß die Schwärzungskurven für sämtliche Bereiche nicht durch parallele Verschiebung zur Deckung gebracht werden könnten. Die erhaltenen Kurven haben alle einen geraden Teil (Fig. 1), dessen Neigung mit der Wellenlänge variiert.

Die folgende Tabelle gibt ein Bild dieser Neigungsänderung:

Wellenlänge	Neigung
4900 Å	72°
4400 Å	68°
4100 Å	62°

Die Lage der Punkte um die Schwärzungskurven beweist die strenge Zulässigkeit der Annahme, daß die Kurven in den Teilbereichen genügend parallel sind.

Da die benutzte Platte für den Zweck der Eichung zu kontrastreich war, wurde noch eine andere Platte aufgenommen, nämlich Wellington Ortochromatic anti-screen. Die Methode der Untersuchung war vollkommen die gleiche.

[1]) Es ist also nicht die übliche Schwärzung aufgetragen. Zur Beurteilung der Parallelität der Kurven macht dies keinen Unterschied. Es bietet für viele Fälle einen Vorteil, diese Größe statt der üblichen darzustellen.

Für diese Platte ergab sich, daß die Kurven des ganzen Gebietes innerhalb der ziemlich hohen Meßgenauigkeit durch parallele Verschiebung vollständig zur Deckung gebracht werden konnten. Die zufälligen Fehler der Kurve waren für das ganze Gebiet nicht größer als in dem Falle der anderen Platte für die Teilgebiete von 200 Å.

Es ist hiermit gezeigt, daß kein eindeutiger Satz über die Existenz oder Nichtexistenz der Parallelität der Schwärzungskurven aufgestellt werden kann, daß im Gegenteil von Fall zu Fall dies Verhalten, welches für die photographische Photometrie von großer Wichtigkeit ist, untersucht werden muß.

Utrecht, 1. August 1924.

Bemerkung zur reversiblen Permeabilität.

Von **Richard Gans** in La Plata.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. September 1924.)

Es wird auf die Unrichtigkeit einer Ullerschen Aussage über die reversible Permeabilität hingewiesen.

Herr Uller[1]) hat vor kurzem einige theoretische Überlegungen über magnetische Hysteresis veröffentlicht und dabei behauptet, daß die Hysteresisschleife bei abnehmendem Schwankungsbereich $\Delta\mathfrak{H}$ der Feldstärke nicht immer mehr zu einer (doppelt zu zählenden) geraden Linie ausartet, oder in anderen Worten, daß das Verhältnis der Hysteresisfläche zu $(\Delta\mathfrak{H})^2$ einem Grenzwert zustrebt[2]), und daß daher die von mir sogenannte reversible Permeabilität diesen Namen im thermodynamischen Sinne nicht verdient.

Das ist aber nicht richtig. Der Tatbestand ist folgender: Wenn man einem Felde $\mathfrak{H}$ mehrfach die Feldänderungen $\pm\Delta\mathfrak{H}$ überlagert hat und nun die Feldänderung $+\Delta\mathfrak{H}$ erzeugt, so beobachtet man eine Induktionsänderung $\Delta\mathfrak{B}$, die durch die Ordinatendifferenz der Punkte P und Q (Fig. 1) gegeben ist. Unterdrückt man dann das $\Delta\mathfrak{H}$ wieder, so kommt man zum Punkte R; erzeugt man dann ein $-\Delta\mathfrak{H}$, so gelangt man zu S, und unterdrückt man dieses $-\Delta\mathfrak{H}$ wieder, so ist man zum Punkte P zurückgekehrt. Nun beobachtet man, daß, wenn $\Delta\mathfrak{H}$ klein genug ist, die vier ballistischen Ausschläge, die den Schritten PQ, QR, RS und SP entsprechen, untereinander gleich sind, d. h. die Punkte P, Q, R, S liegen auf einer geraden Linie[3]), oder anders ausgedrückt: der Vorgang ist im thermodynamischen Sinne reversibel.

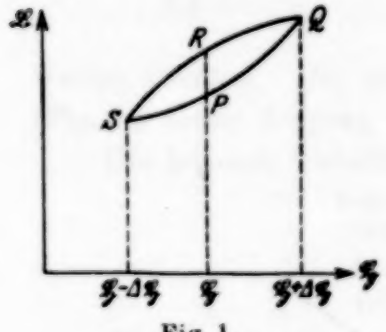


Fig. 1.

---

[1]) K. Uller, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **5**, 2, 1924.

[2]) Soll wohl heißen: einem endlichen, von Null verschiedenen Grenzwert.

[3]) Die Neigung dieser durch P gehenden Linie ist außerdem noch von der Größe der Feldänderung $\Delta\mathfrak{H}$ unabhängig.

Auch Herr Urbschat[1]) hat auf Anregung von Herrn Kaufmann die reversible Permeabilität des Eisens bei hohen Frequenzen gemessen und gezeigt, daß die Energieverluste „restlos auf die Wirkung der Wirbelströme zurückzuführen sind".

Dieser Tatsache müßte Herr Uller seine theoretischen Ansätze anpassen, wenn die Folgerungen aus denselben Aussicht haben sollen, mit den Beobachtungen in Beziehung gesetzt werden zu können.

La Plata, 20. August 1924, Instituto de Física.

---

[1]) R. Urbschat, ZS. f. Phys. **7**, 260, 1922.

Allseitig schiefe Hellfeldbeleuchtung.

Von **Erwin Mankenberg** in Dresden.

(Aus dem Wissenschaftlich-Photograph. Institut der Techn. Hochschule Dresden.)

Mit zwei Abbildungen. — (Eingegangen am 19. September 1924.)

Zweck der allseitig schiefen Hellfeldbeleuchtung ist, für die Beobachtung durchsichtiger mikroskopischer Objekte mit Immersionen hoher Apertur das höhere Auflösungsvermögen der einseitig schiefen Beleuchtung mit der Freiheit von „Azimutfehlern" der zentralen zu verbinden. Die Theorie der allseitig schiefen Hellfeldbeleuchtung wird für Objektstrukturen an der Grenze des Auflösungsvermögens sowie für gröbere Strukturen erörtert.

Um bei Untersuchungen von farblosen Kristallen dem theoretischen Auflösungsvermögen des Mikroskops möglichst nahe zu kommen, benutze ich seit einiger Zeit eine allseitig schiefe Hellfeldbeleuchtung. Da ich in keinem der mir zugänglichen Lehrbücher und Abhandlungen über Mikroskopie irgendwelche Anhaltspunkte dafür gefunden habe, daß diese Methode bereits bekannt ist, und da sie in vielen Fällen gute Dienste leistet, soll sie im folgenden beschrieben werden.

Der Übersichtlichkeit halber sind die bekannten Hellfeldbeleuchtungsmöglichkeiten in Fig. 1, *a* bis *c* schematisch zusammengestellt. Die

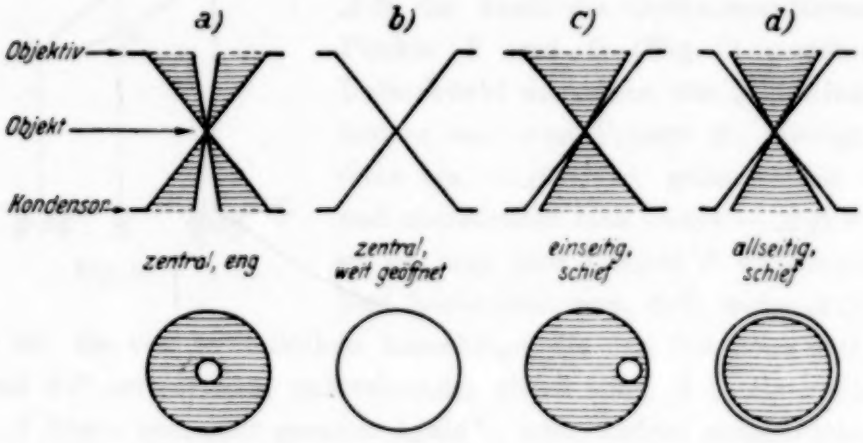


Fig. 1.

oberen Teile der Figur stellen den Querschnitt des Strahlenganges zwischen Kondensor und Objektiv dar. Die unteren Teile zeigen das jedesmalige Aussehen der hinteren Brennebene des Objektivs, von oben durch den Tubus betrachtet.

Zur Darlegung der Wirkung der allseitig schiefen Hellfeldbeleuchtung sei die Änderung des Auflösungsvermögens mit wechselnder Beleuchtung nach der Abbeschen Theorie kurz wiederholt.

Um die Auflösung einer mikroskopischen Struktur zu erreichen, müssen mindestens zwei ihrer Beugungsmaxima ins Objektiv gelangen, und zwar für Hellfeldbeleuchtung das Hauptmaximum (nulltes Beugungsmaximum) und ein erstes Nebenmaximum.

Aus der Fraunhoferschen Formel läßt sich für Hellfeldbeleuchtung die bekannte Beziehung

$$d = \frac{\lambda}{A_0 + A_k}$$

ableiten, wobei d der kleinste Abstand zweier eben noch als getrennt wahrnehmbarer Punkte, λ die Wellenlänge des beleuchtenden Lichts, A_0 die numerische Apertur des Objektivs und A_k die numerische Apertur der beleuchtenden Strahlen ist. Dabei ist Bedingung, daß $A_k \leqq A_0$ ist.

Ist λ und A_0 gegeben, so hängt das Auflösungsvermögen nur noch von A_k ab. Wird zur Beleuchtung ein enges Strahlenbündel verwendet, so lautet die obige Formel bei zentraler Beleuchtung

$$d = \frac{\lambda}{A_0},$$

und bei einseitig schiefster, wo $A_k = A_0$ ist,

$$d = \frac{\lambda}{2\,A_0}.$$

Wird $A_k > A_0$ gewählt, so geht das Hauptmaximum am Objektiv vorbei, und es tritt Dunkelfeldbeleuchtung ein.

Durch schiefe Beleuchtung läßt sich also, wie bekannt, die Auflösung auf den doppelten Betrag der zentralen steigern. Das gilt für eine Beleuchtung mit engen Bündeln.

Geht man von der engen zentralen Beleuchtung aus und vergrößert das zentrale Bündel durch Öffnen der Kondensoriris, so erhält man auch hier, wenn die Apertur der Randstrahlen des beleuchtenden Bündels $A_k = A_0$ erreicht ist, die doppelte Auflösung wie bei enger zentraler Beleuchtung.

Dennoch besteht ein großer Unterschied zwischen weit geöffneter zentraler und enger schiefer Beleuchtung.

Denn während bei der engen schiefen Beleuchtung nur die auflösenden Strahlen die Beleuchtung bewirken, gelangt bei der weit geöffneten zentralen Beleuchtung die große Menge der Zentralstrahlen

kleiner und mittlerer Apertur mit ins Objektiv und schwächt die Kontraste des durch die Randstrahlen erzeugten Bildes.

Diese Verhältnisse zeigt Fig. 2. Das erste Beugungsmaximum des Randstrahls wird vom Objektiv aufgenommen und erzeugt zusammen mit dem nullten Maximum ein Bild durch Interferenz. Alle ersten Beugungsmaxima der Strahlen kleiner und mittlerer Apertur gehen am Objektiv vorbei, und nur der direkte Strahl (nulltes Maximum) wird aufgenommen. Das Objektiv lenkt ihn nach den Gesetzen der geometrischen Optik zum Bildpunkt. Da dieser Strahl gegen alle übrigen inkohärent ist, kann er mit ihnen nicht interferieren und bewirkt nur eine Helligkeitsaddition; er trägt also in keiner Weise zur Entstehung des Bildes bei.

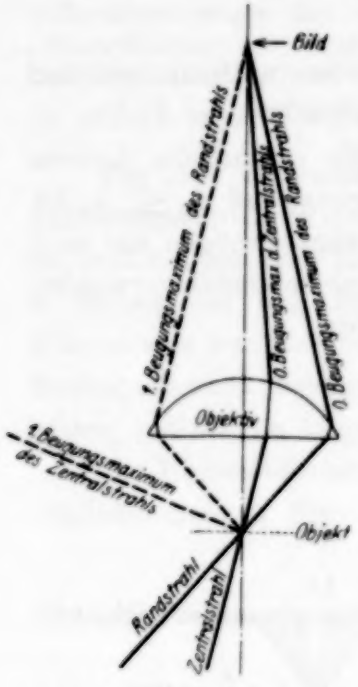


Fig. 2.

Bei Objekten mit großen Kontrasten, wie sie durch Absorption des Lichts entstehen, bleibt trotzdem das Bild erkennbar; aber bei solchen mit geringen Kontrasten, wie sie bei ungefärbten, nur durch Brechungsunterschiede sichtbaren Objekten vorhanden sind, bleibt von dem durch die Randstrahlen erzeugten Bilde nichts mehr sichtbar. In diesem Fall ist die schiefe Beleuchtung der weit geöffneten zentralen überlegen.

Die einseitig schiefe Beleuchtung hat aber einen großen Nachteil, der sie von einer allgemeinen Anwendbarkeit ausschließt. Und der liegt in der bevorzugten Auflösung der senkrecht zum Azimut der Beleuchtung stehenden Objektstrukturen. Diese „Azimutfehler“ rufen, wenn es sich nicht um eine Objektstruktur von der Art paralleler Streifen handelt, eine unwahre und schwer deutbare Abbildung hervor.

Um den Vorteil der Freiheit von Azimutfehlern der zentralen mit dem des höheren Auflösungsvermögens bei kontrastarmen Objekten der bisherigen schiefen Beleuchtung zu verbinden, ist die von mir benutzte allseitig schiefe Hellfeldbeleuchtung geeignet.

Das, was die an sich hohe Auflösung der weit geöffneten zentralen Beleuchtung nicht zur Auswirkung kommen läßt, sind die Strahlen mittlerer und kleiner Apertur. Diese gilt es also unschädlich zu machen. Und das geschieht am einfachsten durch Ausblendung aus dem weit

geöffneten Strahlenkegel des Abbeschen Kondensors, etwa mit Hilfe einer Zentral-Sternblende. Oder man benutzt einen Dunkelfeldkondensor. (Schematische Darstellung in Fig. 1, *d*.)

Wie immer muß man dafür Sorge tragen, daß keine Strahlen zur Beleuchtung beitragen, deren Apertur größer als diejenige des Objektivs ist, weil sonst eine teilweise Dunkelfeldbeleuchtung eintritt, die die Kontraste wieder schwächt.

Das ist beim Abbeschen Kondensor mit Zentralblende und bei Dunkelfeldkondensoren, die mit einer Irisblende versehen sind, leicht durch entsprechendes Zuziehen der Iris zu erreichen.

Bei Dunkelfeldkondensoren ohne Iris, z. B. dem von mir viel benutzten Spiegelkondensor von Leitz, in Verbindung mit Ölimmersionen hoher Apertur kann man sich dadurch helfen, daß man zur Herstellung der optischen Verbindung zwischen Kondensor und Objektträger Wasser statt Öl benutzt. Dadurch werden alle Strahlen von 1,33 überschreitender Apertur durch Totalreflexion unschädlich gemacht.

Der Vorteil der allseitig schiefen Hellfeldbeleuchtung gegenüber der weit geöffneten zentralen erstreckt sich auch auf die gröberen durchsichtigen Objektstrukturen, die sich weit über der Auflösungsgrenze befinden $\left(d > \frac{\lambda}{A_0}\right)$.

Bekanntlich verschwinden bei weit geöffneter Beleuchtung alle ungefärbten Objektstrukturen, im Gegensatz zu den gefärbten (Methode von R. Koch).

In der wie eine leuchtende Hemisphäre wirkenden weit geöffneten zentralen Beleuchtung entzieht sich alles, was nicht Licht absorbiert, der Wahrnehmung. Blendet man einen Teil der leuchtenden Hemisphäre ab, so werden auch durchsichtige Objekte sichtbar. Eine solche abgeblendete Hemisphäre stellt die enge gerade, die enge einseitig schiefe und die allseitig schiefe Beleuchtung dar.

Am wirksamsten in dieser Beziehung ist begreiflicherweise die enge einseitig schiefe. Sie liefert die größten Kontraste. Die allseitig schiefe Beleuchtung ist darin etwas weniger wirksam als die beiden anderen. Ihre Anwendung bringt daher nur Vorteil, wenn möglichst gesteigertes Auflösungsvermögen **und** Freiheit von Azimutfehlern gefordert wird.

Die Leistungsfähigkeit der allseitig schiefen Beleuchtung wurde an Testdiatomeen geprüft.

Es stellte sich heraus, daß sie zwar mehr sowohl als die weitgeöffnete als auch die enge zentrale leistet, aber dennoch die einseitig schiefe Beleuchtung in dem Auflösungsvermögen von parallelen Streifungen nicht erreicht — offenbar weil wieder die beleuchtenden Strahlen, deren Azimut nicht senkrecht zur Streifung ist, und die infolgedessen nichts zur Auflösung beitragen können, nur durch allgemeine Aufhellung die Kontraste vermindern.

Für die Auflösung aller anderen durchsichtigen Objektstrukturen ist aber die allseitig schiefe Beleuchtung wegen ihrer Freiheit von Azimutfehlern ein wertvolles Hilfsmittel.

Das ultrarote Absorptionsspektrum des Ammoniaks[1]).

Von **K. Schierkolk** in Hannover.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 16. September 1924.)

1. Es wurde die Absorption des NH_3 in dem Gebiet von 0,589 μ bis 14,4 μ gemessen. — 2. Außer den schon von W. W. Coblentz gemessenen Banden wurden namentlich im kurzwelligen Ultrarot eine Reihe sehr intensiver Banden festgestellt und die schon von Coblentz gefundenen Banden bei 3,0 μ, 6,0 μ und 8 bis 15 μ weiter aufgelöst. — 3. Es werden einige Werte für das Trägheitsmoment des NH_3 Moleküls angegeben.

Die Untersuchung der Rotationsschwingungsspektren zweiatomiger Gase hat, namentlich bei den Halogenwasserstoffen, zu einer sehr guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung geführt. Dagegen ist eine genaue quantitative Deutung der wesentlich komplizierteren Rotations- und Rotationsschwingungsspektren von Gasen mit mehr als zwei Atomen noch nicht gelungen. Eine Auflösung eines solchen Spektrums in einzelne Linien in einem größeren Spektralbereich ist bisher nur beim Wasserdampf von Rubens[2]), Hettner[3]) und Sleator[4]) durchgeführt worden. Andere Gase mit mehr als zwei Atomen sind von Coblentz[5]), E. v. Bahr[6]), Burmeister[7]) und im Reststrahlengebiet von Rubens und v. Wartenberg[8]) untersucht worden. Unter den von Coblentz untersuchten Gasen zeigt besonders das Rotationsschwingungsspektrum des NH_3 sehr scharfe Banden und so schien es im Interesse einer Anwendung der Theorie auf mehratomige Gase erwünscht, eine erneute Untersuchung dieses Gases mit größerer Dispersion vorzunehmen. Bemerkenswert ist noch, daß in der schon oben angeführten Arbeit von Rubens und v. Wartenberg auch das Ammoniak mit Hilfe der Reststrahlen- und Quarzlinsenmethode untersucht wurde. Sie fanden für das Absorptionsvermögen die in der folgenden Tabelle angeführten Werte:

---

[1]) Auszug aus der Berliner Dissertation.
[2]) Rubens, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 154, 1916.
[3]) Hettner, Ann. d. Phys. **55**, 476, 1918.
[4]) Sleator, Astroph. Journ. **48**, 125, 1918.
[5]) W. W. Coblentz, Ultrared Investigations.
[6]) E. v. Bahr, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 710, 1913; **15**, 1150, 1913.
[7]) Burmeister, Ebenda **15**, 598, 1913.
[8]) Rubens und v. Wartenberg, Ebenda **13**, 796, 1911.

Substanz	Druck p in cm	Reststrahlen von Fluorit $\lambda = 23\,\mu$	Reststrahlen von Steinsalz $\lambda = 52\,\mu$	Langwellige Strahlung d. Auerbrenners $\lambda = 110\,\mu$	Langwellige Strahlung der Quecksilberlampe	
					unfiltriert	filtriert durch schwarze Pappe $\lambda = 314\,\mu$
NH_3 . .	76	16,9	99,5	91	56,7	33,3

Bei den Flußspatreststrahlen wurde eine Schichtdicke von 20,5 cm, für die anderen Strahlenarten eine solche von 20,0 cm benutzt. Die Zahlen geben die Absorption in Prozenten der einfallenden Strahlung an. Ammoniak zeigt also in dem ganzen untersuchten Gebiet Absorption, besonders stark aber in dem Gebiet von 52 μ bis 110 μ. Es handelt sich hier offenbar um das reine Rotationsspektrum des NH_3.

Versuchsanordnung und Methode.

1. Als Strahlungsquelle diente während der ganzen Messung ein Nernstbrenner für 110 Volt und 1 Amp. Die für die Messung erforderliche Konstanz der Stromstärke wurde durch Speisung des Brenners mit einer Akkumulatorenbatterie gewährleistet. Die Stromstärke wurde an einem eingeschalteten Amperemeter ständig kontrolliert; jedoch war es nie nötig, während einer Meßreihe die Stromstärke nachzuregulieren.

Als Absorptionsgefäße wurden zwei Glasröhren benutzt. Die längere, die in dem energiereichen Gebiet bis 5 μ gebraucht wurde, hatte eine Länge von 31 cm, während die kleinere, die von 5 μ bis 14,5 μ benutzt wurde, 5,5 cm lang war. Beide Gefäße waren zum Einleiten und Absaugen des Gases mit zwei Ansatzhähnen versehen. An den beiden Enden wurden sie luftdicht verschlossen durch 5 mm dicke Steinsalzplatten, deren planparallele Oberflächen sorgfältig poliert wurden. Die Absorptionskammern waren fest in hölzernen Gestellen montiert und veränderten während einer Meßreihe überhaupt nicht ihre Lage. Die notwendigen Verbindungen mit dem Gasentwicklungsapparat, der Lufttrocknungsvorlage und der Wasserstrahlpumpe wurden durch Schläuche und Glasrohre hergestellt.

Als Spektrometer diente das von Herrn Rubens konstruierte Spiegelspektrometer mit Wadsworthvorrichtung zur Erhaltung der Minimalablenkung. Die Spiegel hatten eine Öffnung von 5 cm und eine Fokaldistanz von 35 cm. Die für die einzelnen Spektralbereiche benutzten

Prismen hatten die in der folgenden Tabelle angegebenen brechenden Winkel:

Substanz	Intervall	Brechender Winkel
Quarz	0,589 μ — 3,3 μ	60° 1′
Flußspat	3,3 μ — 8,5 μ	60°
Steinsalz . . .	7,8 μ — 14,5 μ	59° 47′

Für die Berechnung der Wellenlängen wurden für Quarz, Flußspat und Steinsalz die von Paschen[1]) angegebenen Werte des Brechungsexponenten benutzt. Als Nullpunkt diente die Minimumstellung für Natriumlicht.

Als Strahlungsmesser wurde ein Mikroradiometer benutzt, das sich in einer Juliusschen Aufhängung befand. Um diffuse Strahlung abzuhalten, war das ganze Instrument außerdem noch mit einem Gehäuse aus dicker Pappe umbaut, das durch eine kleine Öffnung nur der zu messenden Strahlung den Zutritt gestattete. Die Glocke des Mikroradiometers war mit einer 1,5 mm dicken Sylvinplatte verschlossen. Die Empfindlichkeit des Instruments betrug bei 1 m Kerzen- und Skalenabstand rund 1700 Skalenteile.

Der Schirm, der der Strahlung den Durchtritt durch das Spektrometer zu gewähren oder abzuschneiden hatte, war vor dem Kollimatorspalt angebracht und wurde durch einen Schnurlauf vom Sitz des Beobachters aus bewegt. Bis 3,3 μ bestand dieser Schirm aus Weißblech, von 3,3 μ bis 8,5 μ aus einer dünnen Glasplatte und in dem Gebiet des 14,5 μ aus einer 6,5 mm dicken Flußspatplatte. Durch die beiden letzten Platten wurde die Verunreinigung durch Strahlen kürzerer Wellenlänge in bekannter Weise ausgeschaltet. Die Anordnung der Apparate und der Strahlengang können wohl aus ähnlichen Arbeiten als bekannt vorausgesetzt werden.

Die größte Sorgfalt wurde auf eine möglichst reine Darstellung des Ammoniaks verwendet. Das flüssige Ammoniak des Handels war nicht zu gebrauchen, da es immer ungefähr 2 Proz. organischer Verunreinigungen enthält. Auf den Rat von Herrn Geheimrat Markwald, der mir mehrfach für den chemischen Teil der Arbeit wertvolle Ratschläge erteilte und dem ich dafür an dieser Stelle meinen Dank ausspreche, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Das Gas wurde aus einer sehr reinen,

[1]) Paschen, Ann. d. Phys. **35**, 1005, 1911: Quarz; ebenda **4**, 302, 1901: Flußspat; ebenda **26**, 120, 1908: Steinsalz.

mit Garantieschein versehenen 25proz. wässerigen Lösung, geliefert von der Firma Kahlbaum, durch langsames Einträufeln von KOH und gelindem Erwärmen entwickelt. Der Gasstrom wurde zunächst, um ihn von seinem groben Wasserdampfgehalt zu befreien, durch ein U-Rohr in ein mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung gefülltes Dewargefäß geleitet. Dann strich das Gas durch ein ungefähr 1 m langes, mit frisch gebranntem, porösem CaO gefülltes Rohr und schließlich noch, um die letzten Spuren von H_2O und CO_2 zu entfernen, durch einen mit Ätzkali beschickten Trockenturm. Bei dem so erhaltenen Gase wurden irgendwelche Schwankungen des Absorptionsvermögens, die auf eine in wechselnder Menge vorhandene Verunreinigung hätten schließen lassen, an keiner Stelle des Spektrums festgestellt.

2. Die Aufnahme einer Beobachtungsreihe verlief folgendermaßen. Nach dem Einschalten des Nernstbrenners und der Skalenbeleuchtung mußte eine Zeitlang, gewöhnlich eine Stunde, gewartet werden, da sich die durch die Stromwärme hervorgerufene Erhöhung der Zimmertemperatur durch Wandern des Meßinstrumentes bemerkbar machte. Inzwischen wurde durch das Absorptionsrohr durch eine Wasserstrahlpumpe ein über S_2O_5 und ClCa getrockneter Luftstrom gesaugt. Damit von der Pumpe kein Wasserdampf in die Kammer eintreten konnte, war auch hier ein Trockenturm mit ClCa vorgelegt.

Für eine bestimmte Wellenlänge wurden je nach der Größe des Ausschlags drei bis fünf Ausschläge gemessen. Der Abstand der Beobachtungspunkte wurde so gewählt, daß mindestens zwei Punkte auf das von dem Spalt überdeckte Wellenlängenintervall kamen. Die benutzten Spaltbreiten sind in Tafel 1 über der Absorptionskurve in Wellenlängen umgerechnet eingetragen. Waren so 10 bis 15 Punkte bestimmt, so wurde das inzwischen entwickelte Gas bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur in das Absorptionsgefäß geleitet, und zwar einige Minuten lang, um eine gleichmäßige Füllung zu erzielen. Dann wurde das Gefäß geschlossen, und das Intervall mit gasgefüllter Röhre durchgemessen. Am Schluß einer jeden solchen Meßreihe wurde eine Kontrollmessung am Anfang der Reihe vorgenommen, um zu prüfen, ob sich die Dichte des Gases während der Messung verändert hatte. Doch waren die Absorptionskammern so gut gedichet, daß bei keiner Reihe eine Änderung festgestellt wurde. Dann wurde das Gas durch die Wasserstrahlpumpe abgesaugt und die Kammer längere Zeit mit trockener Luft ausgewaschen und dann das Intervall nochmals durchgemessen. Aus dieser

letzten und der ersten Messung in Luft, die sich gewöhnlich nur um Bruchteile eines Skalenteiles unterschieden, wurde dann das Mittel genommen. Von derartigen Beobachtungsreihen wurden für jedes Intervall mindestens zwei aufgenommen, an Stellen kleinerer Ausschläge jedoch bis zu fünf. Aus ihnen wurde dann das Mittel gebildet.

Ergebnisse.

Aus den beobachteten Werten der einfallenden und durchgelassenen Strahlung wurde dann das Absorptionsvermögen, d. h. die absorbierte Strahlung, ausgedrückt in Prozenten der einfallenden, berechnet. Die erhaltenen Resultate sind in der beigefügten Fig. 1 a eingetragen, die das Ammoniakspektrum von 0,589 μ bis 14,5 μ darstellt, also ungefähr $4^1/_2$ Oktaven umfaßt. In dieser Figur sind als Abzissen die Logarithmen der Wellenlängen und als Ordinaten die Absorption in Prozenten aufgetragen. Zum Vergleich ist in Fig. 1 b die Absorptionskurve nach W. W. Coblentz gezeichnet.

Ausgehend vom sichtbaren Gebiet ist zunächst die Tatsache bemerkenswert, daß das Ammoniak schon in diesem Gebiete eine geringe Absorption zeigt, während das Gas dem Auge als farblos erscheint. Nach einigen schwächeren Maxima liegt dann bei 1,493 μ eine intensive Bande, die von einer schwächeren bei 1,643 μ begleitet ist. Die nächste stärkere Bande liegt bei 1,935 μ. Bei der folgenden Bande mit der Mitte 2,22 μ deuteten die Knickstellen an der Spitze daraufhin, daß hier bei schärferer Auflösung noch Einzelheiten zu erwarten waren. Es wurde dies Gebiet daher nochmals mit nur 0,1 mm Spaltbreite durchmessen, und zwar wegen der besseren Ruhelage des Mikroradiometers nachts. Es erfolgte tatsächlich, wie die Fig. 2 zeigt, eine Auflösung der Bande in zwei scharfe Maxima bei 2,202 μ und 2,239 μ. Die bisher aufgeführten Banden finden sich bei W. W. Coblentz nicht. Er nimmt zwar in dem kurzwelligen Ultrarot Banden an, die ihm aber wegen der benutzten geringen Schichtdicke nicht zugänglich waren, bezeichnet aber das Gebiet um 2 μ herum, in dem sich zwei starke Banden befinden, als vollkommen durchlässig.

Es folgt dann eine starke Bande bei 3,00 μ mit Maxima bei 2,903 μ, 2,974 μ und 3,076 μ. Diese Bande hat schon Coblentz gefunden. Sie ist aber hier mit der größeren Dispersion des Quarzes stärker aufgelöst. Wie schon Coblentz feststellte, und wie das auch aus der Form der Energiekurve an dieser Stelle einwandfrei hervorgeht, hat diese Bande

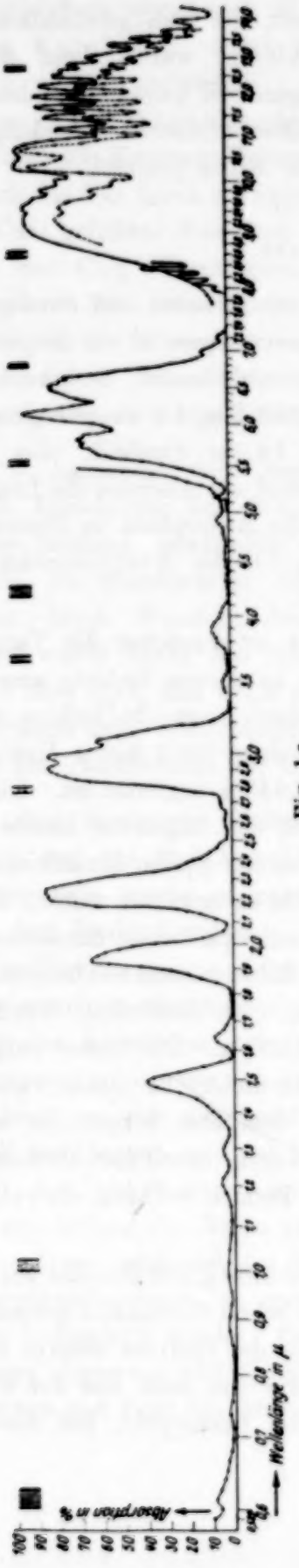

Absorption in %
Wellenlänge in μ

Fig. 1 a.

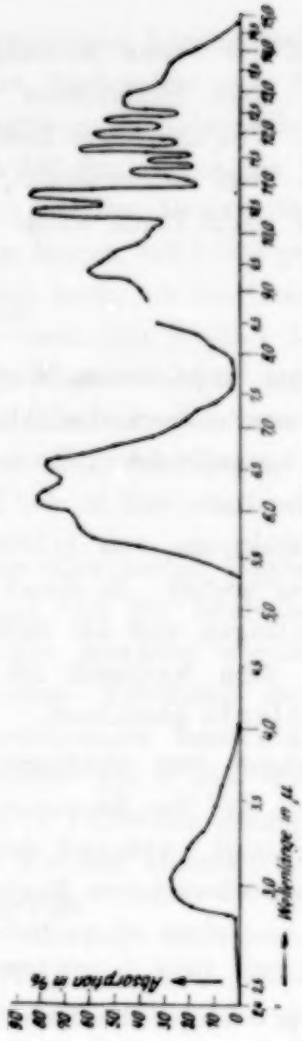

Absorption in %
Wellenlänge in μ

Fig. 1 b.

nichts mit der bei 2,7 μ gelegenen Absorption des Wasserdampfes zu tun, sondern ist für NH_3 charakteristisch.

Es folgen dann eine Reihe von schwächeren Maxima bei 3,494 μ, 3,896 μ, 4,920 μ und 5,167 μ, von denen das letztere aber nur bei Benutzung der kleineren Absorptionsröhre zum Vorschein kam.

Die nächste große Bande ist auch schon von Coblentz festgestellt worden, aber mit dem Steinsalzprisma von ihm nicht vollständig aufgelöst. Die hier sehr große Dispersion des Flußspats erlaubte jedoch weitere Einzelheiten dieser Bande festzustellen. Danach scheint, als ob wir es hier mit einer Doppelbande zu tun haben, bei der aber im Gegensatz zu den zweiatomigen Gasen die Nullinie vorhanden ist. Genau dieselbe Erscheinung hat kürzlich beim Methan (CH_4) der Amerikaner

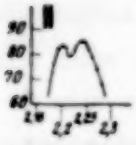


Fig. 2.

Fig. 3.

J. P. Cooley[1]) festgestellt. Bei stärkerer Auflösung durch ein Gitterspektrometer der ebenfalls schon von Coblentz festgestellten Banden bei 3,31 μ und 7,7 μ fand er, daß sie sich im positiven und negativen Zweige in zahlreiche Linien aufspalten. So mißt er im Gebiet bei 3,31 μ über 50 Linien. Zwischen beiden Zweigen findet auch er ein Gebiet intensiver Absorption, das dem Nullzweig entspricht. Nach Cooley scheint auch dieser Nullzweig zusammengesetzter Natur zu sein, was er daraus schließt, daß eine Änderung der Schichtdicke des Gases auch eine große Veränderung der Absorptionsmaxima nach sich zog. Auch hier beim NH_3 scheint dieser Nullzweig zusammengesetzter Natur zu sein, wie man namentlich aus der Knickstelle im abfallenden Teile dieses Zweiges schließen kann.

Ein nochmaliges Messen dieser Bande mit engerem Spalt ergab dann das Bild der Fig. 3. Während sich das mittlere Maximum nicht weiter auflöste, sind die beiden Nebenmaxima in eine Reihe diskreter Linien aufgelöst, und zwar der langwellige Zweig wegen der größeren Dispersion schärfer als der kurzwellige. Die genaue Lage dieser Linien

[1]) J. P. Cooley, Phys. Rev. **21**, 376, 1923.

ist aus der beigefügten Tabelle der Maxima zu ersehen. Die dort mitgeteilten Schwingungszahlen lassen erkennen, daß sich hier gewisse Gesetzmäßigkeiten vorfinden; denn im langwelligen Zweige ergeben sich z. B. als Differenzen der Schwingungszahlen die Werte

$$5{,}0,\ 5{,}0,\ 3{,}0,\ 5{,}0 \text{ und } 3{,}0 \times 10^{11}.$$

Der absteigende Ast dieser Bande ist, wie ebenfalls die Nebenfigur 2 zeigt, wie aber auch aus dem unteren Teil des Kurvenastes in der Hauptfigur hervorgeht, in einzelne Linien aufgelöst, die aber bei der zur Verfügung stehenden Dispersion nicht alle in Erscheinung treten.

Dann folgt ein großes Bandensystem, das von 7,8 μ bis über 15 μ hinausreicht. Das ganze System ist augenscheinlich symmetrisch gelagert um eine Art Doppelbande bei ungefähr 10,54 μ. Der aufsteigende Ast, der mit dem Steinsalzprisma gemessen, einen geraden Verlauf zeigt, konnte zum Teil noch mit dem hier besonders stark auflösenden Flußspatprisma gemessen werden und zeigt Auflösung in sehr scharfe Linien. Ebenso ist auch der absteigende Ast der Bande in scharfe Linien aufgelöst, die merkwürdigerweise W. W. Coblentz entgangen sind. Die ausgezogene Kurve ist bei Atmosphärendruck gemessen. Da der Unterschied der Maxima und Minima bei Coblentz noch größer zu sein schien, was offenbar an dem von ihm benutzten niedrigeren Drucke lag, wurde das Gebiet von 8,8 μ an nochmals mit dem Druck einer halben Atmosphäre gemessen. Die erhaltenen Resultate sind gestrichelt eingezeichnet. Die Lage der einzelnen Maxima blieb genau dieselbe, nur kam die Doppelbandennatur der Bandenmitte schärfer heraus. Um das Mittelstück der Bande bei 10,315 μ und 10,669 μ lagern sich zu beiden Seiten fünf Absorptionslinien, die auf der langwelligen Seite fünf sehr scharfe Linien bilden, aber auch auf der kurzwelligen Seite noch scharf genug zu erkennen sind. Ihre genauere Lage gibt die Tabelle der Maxima an. Auch hier sind, wie aus den angeführten Schwingungszahlen und deren Differenzen hervorgeht, Gesetzmäßigkeiten zu erkennen.

Die folgende Tabelle der Maxima führt sämtliche gemessenen Absorptionsmaxima der Reihe nach auf. Besonders intensive sind durch ein Sternchen gekennzeichnet und zusammengehörige mit einer Klammer verbunden. Zum Vergleich sind die schon von W. W. Coblentz gemessenen Maxima in einer besonderen Spalte angeführt. Während die Zahl der von Coblentz festgestellten Maxima 12 betrug, sind jetzt 57 bestimmt.

Tabelle der Maxima.

λ in μ	$\nu \cdot 10^{11}$	$\Delta\nu \cdot 10^{11}$	Von Coblentz gemessen λ in μ	λ in μ	$\nu \cdot 10^{11}$	$\Delta\nu \cdot 10^{11}$	Von Coblentz gemessen λ in μ
0,613	4893,9			5,677	528,4		
0,736	4076,0			5,742	522,4	6,0	
0.916	3275,1			5,816	515,8	6,6	
1,016	2952,7			5,863	511,6	4,2	
1,20	2500,0			6,136	488,9	22,7	6,10
1,298	2311,2			6,325 *	474,3	14,6	
1,493*	2009,4			6,392	469,3	5,0	
1,643	1825,9			6,461	464,3	5,0	
1,935*	1550,3			6,503	461,3	3,0	6,51
2,202	1362,4			6,573	456,3	5,0	
2,239 *	1339,8			6,618	453,3	3,0	
2,903	1033,4			6,703	—		
2,974 *	1008,7		3,03	7,010	427,9		
3,076	975,3			7,203	416,5		
3,494	858,6			7,855	381,9		
3,896	770,0			8,002	374,9	7,0	
4,920	609,7			8,10	370,3	4,6	
5,167	580,8			8,223	364,8	5,5	
				8,339	359,7	5,1	

λ in μ	$\nu \cdot 10^{11}$	$\Delta\nu \cdot 10^{11}$	Von Coblentz gemessen λ in μ	$p = 1/2$ Atm.	
				λ in μ	$\nu \cdot 10^{11}$
9,237	324,7		9,32	9,237	
9,463	317,0	7,7		9,463	
9,575	312,6	4,4		9,575	
9,838	304,9	7,7		10,838	
10,987	300,4	4,5		—	
10,315	290,8	9,6	10,37	10,315	Dieselben wie in
10,669	281,1	9,7	10,70	10,669	Spalte 2 und 3
11,153	268,9	12,2	11,17	11,153	
11,443	262,1	6,8	11,43	11,443	
11,686	256,7	5,4	11,68	11,686	
11,965	250,7	6,0	12,02	11,965	
12,215	245,5	5,2	12,32	12,215	
12,49	240,1	5,4		12,49	240,1
12,63	237,5	2,6	12,66	12,63	237,5 2,6
12,77	234,6	2,9		12,77	234,6 2,9
12,99	230,9	3,7		12,97	231,4 3,2
13,34	224,8	6,1		13,29	225,5 5,9
13,52	221,9	2,9		13,49	223,3 3,2
13,72	218,6	3,3		13,70	219,1 3,2
14,02	213,9	4,7			

Eine Berechnung der drei Hauptträgheitsmomente des NH_3-Moleküls aus der Feinstruktur des Spektrums wird erst möglich sein, wenn eine genaue Deutung dieser Struktur gelungen ist. Vorläufig kann man nur

Mittelwerte der Trägkeitsmomente in bekannter Weise aus der Lage des Maximums des reinen Rotationsspektrums und der Maxima der Doppelbanden berechnen. Setzt man die drei Hauptträgheitsmomente gleich J und identifiziert man die zum Maximum des Rotationsspektrums gehörende Frequenz ω_{max} mit der wahrscheinlichsten Rotationsfrequenz, so wird

$$\omega_{max} = \sqrt{\frac{2kT}{J}},$$

also

$$J = \frac{2kT}{\omega_{max}^2} = \frac{2kT}{(2\pi\nu_{max})^2}.$$

Aus den oben mitgeteilten Messungen von Rubens und v. Wartenberg ergibt sich für das Absorptionsmaximum eine Wellenlänge von 63 μ bei Zimmertemperatur. Hieraus folgt

$$J = 0{,}906 \cdot 10^{-40}\ \text{g cm}^2.$$

Dieser Wert stimmt auffallend überein mit dem von Eucken[1]) in seiner Arbeit: „Über die Anwendung der Quantentheorie auf die Rotationsbewegung der Gasmoleküle" angegebenen Wert des Trägheitsmomentes von NH_3. Eucken errechnet nämlich aus der Dampfdruckkurve den Wert:

$$J = 0{,}91 \cdot 10^{-40}\ \text{g cm}^2.$$

Benutzt man ferner die Schwingungsbanden zur Berechnung des mittleren Trägheitsmomentes, so hat man, wenn ν_1 und ν_2 die Schwingungszahlen der Maxima des positiven und negativen Zweiges einer Bande sind,

$$\nu_{max} = \frac{\nu_1 - \nu_2}{2}$$

zu setzen. Aus der Bande bei 10,5 μ ergibt sich

$$J = 1{,}48 \cdot 10^{-40}\ \text{g cm}^2$$

und aus der Bande bei 6,1 μ

$$J = 2{,}72 \cdot 10^{-40}\ \text{g cm}^2.$$

Eine Übereinstimmung dieser Werte ist nicht zu erwarten, weil für die verschiedenen Banden verschiedene Kombinationen der drei Trägheitsmomente in Betracht kommen werden.

Zum Schluß möge noch hingewiesen werden auf eine Arbeit von O. Reinkober[2]) über die ultraroten Eigenfrequenzen von Ammoniaksalzen. Er stellte durch Reflexionsmessungen fest, daß das NH_4-Ion drei Eigenfrequenzen innerer Schwingungen besitzt, und zwar bei den Wellen-

[1]) Eucken, Jahrb. d. Rad. u. Elektron. **16**, 401, 1920.
[2]) O. Reinkober, ZS. f. Phys. **3**, 1, 1920.

längen 3,2 μ, 5,8 μ und 7,0 μ. Eine Ähnlichkeit zwischen den Schwingungsfrequenzen des NH_3-Moleküls und des NH_4-Ions scheint also nicht vorhanden zu sein.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Die Vorarbeiten, die sich zunächst auf das Rotationsspektrum des HF bezogen, konnte ich noch unter der Anleitung meines verehrten, inzwischen verstorbenen Lehrers Herrn Geheimrat H. Rubens erledigen. Die Untersuchungen mußten jedoch aufgegeben werden, da sich das für die Arbeiten erforderliche Sylvin zurzeit in den deutschen Kalibergwerken nicht beschaffen ließ.

Das vorliegende Thema selbst wurde auf Anregung und unter Leitung von Herrn Dr. Hettner behandelt, dem ich für sein stetes Interesse an dem Fortschritt der Arbeit und für vielfache Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.

Anwendung des Thomsonschen Kreises zur Untersuchung der magnetischen Spektra.

Von **N. Nikitin** in Moskau.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 21. August 1924.)

Der Thomsonsche Kreis ist zur Untersuchung der magnetischen Permeabilität des Eisens verwendbar. Aus den Messungen des Hochfrequenzwiderstandes und des Selbstinduktionskoeffizienten des Kreises wurde die scheinbare magnetische Permeabilität des Eisendrahtes μ_k und μ_n bestimmt. Die μ_k- und μ_n-Kurven (Fig. 3) stehen mit der viskosoelastischen Theorie der magnetischen Spektra nicht im Widerspruch.

§ 1. Prinzip. Die Periode des Thomsonschen Kreises ist bei ziemlich geringem Hochfrequenz-Widerstande r' mit großer Annäherung durch die bekannte Formel

$$T = 2\pi\sqrt{LC} \tag{1}$$

gegeben. Die Selbstinduktion L ist dabei aus zwei Teilen zusammengesetzt: aus der äußeren Selbstinduktion der Kreisdrähte L_e und aus der inneren L_i, so daß

$$L = L_e + L_i. \tag{2}$$

Das letzte Glied der Formel ist vom Drahtmaterial abhängig: ein Zentimeter eines dicken geraden Drahtes hat z. B. die Selbstinduktion

$$L_i = \frac{1}{2\pi R}\sqrt{\frac{T\mu_n}{\sigma}}, \tag{3}$$

wobei R den Radius des Drahtes bedeutet, σ das Leitvermögen in CGS und μ_n die scheinbare magnetische Permeabilität[1]), welche eine Funktion der wahren Permeabilität μ und des magnetischen Leitvermögens ϱ ist, nämlich:

$$\mu_n = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} - \varrho', \tag{4}$$

wo $\varrho' = 2\varrho T$.

Wenn der eiserne Thomsonsche Kreis auf die Resonanz mit einem Sender abgestimmt ist, so ist die Stromstärke im Kreise

$$J = \frac{E}{r'}, \tag{5}$$

wo E die periodische elektromotorische Kraft bezeichnet.

Dabei ist der Hochfrequenz-Widerstand des Drahtes

$$r' = \frac{1}{R}\sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}}. \tag{6}$$

In dieser Formel bezeichnet r' den Widerstand eines Zentimeters des Drahtes, μ_k die scheinbare magnetische Permeabilität zweiter Art [1]), gemäß dem Ausdruck

$$\mu_k = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} + \varrho'. \tag{7}$$

Aus den Messungen der Resonanzstromstärke J und des Selbstinduktionskoeffizienten im Schwingungskreise aus Eisendrähten können r' und L_i und daraus μ_n und μ_k bestimmt werden.

Indem man solche Messungen für verschiedene T anstellt, erhält man das Spektrum $\mu_k = f(T)$ und ebenso $\mu_n = \varphi(T)$.

§ 2. Methode. Bestimmung des Hochfrequenzwiderstandes r'. Wenn man mit einem Sender die Schwingungen im nichtmagnetischen Kreise erregt, dessen Form und Koppelung dieselben wie die des eisernen sind, so wird die Resonanzstromstärke

$$J_1 = \frac{E}{r_1'}. \tag{5'}$$

Aus den Beziehungen (5) und (5') folgt

$$r' = r_1' \frac{J_1}{J}, \tag{8}$$

d. h. zur Bestimmung des Hochfrequenzwiderstandes des Eisendrahtes ist es notwendig, das Verhältnis der Resonanzstromstärke $\frac{J_1}{J}$ zu messen, was man mittels eines Thermoelements oder auf irgend eine andere Weise ausführen kann.

Bestimmung des Selbstinduktionskoeffizienten L_i. Wenn der Schwingungskreis eine einfache Form hat — in unserem Falle bestand er aus zwei Paralleldrähten — ist es leicht seinen Selbstinduktionskoeffizient zu berechnen, der einem Zentimeter der Drähte entspricht.

Die Theorie liefert für Eisenparalleldrähte (Drahtabstand a) folgenden Ausdruck:

$$L = 4 \lg \frac{a}{R} + \frac{1}{\pi R} \sqrt{\frac{T \mu_n}{\sigma}}. \tag{9}$$

---

[1]) W. Arkadiew, Phys. ZS. **14**, 928, 1913; Magnetische Spektroskopie, Moskau 1924. ZS. f. Phys. **27**, 37, 1924. Dem Wunsch des Verfassers entsprechend mache ich auf ärgerliche Druckfehler in den Formeln (5), (44) und (50) der letzten Arbeit aufmerksam, wo statt $\overline{Z}$, $\overline{Z}'$, $\overline{S}$ und $\overline{k}'$ die Buchstaben z, z', s und k' stehen müssen.

Für den Kreis aus den nichtmagnetischen Paralleldrähten erhält man einen analogen Ausdruck, wenn man in Formel (9) $\mu_n = 1$ setzt:

$$L_1 = 4 \lg \frac{a}{R} + \frac{1}{\pi R} \sqrt{\frac{T}{\sigma_1}}, \tag{9'}$$

wo σ_1 das Leitvermögen bezeichnet.

Durch Subtraktion aus (9) und (9') erhält man

$$\sqrt{\mu_n} = \pi R \sqrt{\frac{\sigma}{T}} (L - L_1) + \sqrt{\frac{\sigma}{\sigma_1}}, \tag{10}$$

d. h. zur Bestimmung von μ_n ist die Messung der Differenz der Selbstinduktionen $(L - L_1)$ erforderlich, was man mittels folgender Apparate ausführen kann:

Apparate. Zu den Messungen benutzt man einen Röhrengenerator mit der Röhre (Leistung 250 Watt), einen Wellenmesser und einen Thomsonschen Resonator.

Das Schaltungsschema ist in Fig. 1 dargestellt; die Paralleldrähte QQ und die breite Kupferbrücke M dienten zur Abstimmung des Generators.

Die Hochspannung für den Anodenkreis wurde durch einen Transformator mit dem Kathodengleichrichter erreicht. Die Transformatoren wurden also in den Heizungskreisen der Kathodenröhre und des Gleichrichters angewandt.

Der Wellenmesser W für die Wellen 10 bis 65 m war im Laboratorium von W. Tatarinow im Staatsradiolaboratorium zu Nishni-Nowgorod genau kalibriert.

Der Resonator bestand aus dem Kondensator C in Buchform, der die veränderliche Kapazität darstellte. An den Kondensator kann man mittels Quecksilbernäpfen ⎍⎍-förmige Kupfer- oder Eisenleiter anschließen. Die Dimensionen und die Form dieser Kreise war genau dieselbe, Fig. 2, wo S die Glasstäbchen und r_n Nickelindraht bedeuten.

Die Spule K aus drei kleinen Windungen, verbunden mit dem Detektor D und Mikroamperemeter A bildeten mit diesen zusammen einen aperiodischen Kreis. Der Siegellackzylinder d hielt die Kreise auf einer konstanten Entfernung von der Spule K.

Wenn man den Eisenkreis durch einen kupfernen ersetzt, so wird die Selbstinduktion und der Widerstand des Resonators vermindert, und infolgedessen wird sein Zustand verändert. Diese unerwünschte Erscheinung wurde durch kleine angelötete Nickelindrahtstückchen r_n beseitigt, deren Länge und Durchmesser so gewählt waren, daß die Wider-

stände und Selbstinduktionskoeffizienten des Eisen- und Kupferkreises fast dieselben waren.

Da die Resonanzstromstärke J der Resonanzstromstärke J_1 beinahe gleich war, kann man das Verhältnis $\frac{J_1}{J}$ durch das entsprechende Verhältnis $k\,\frac{i_1}{i}$ im aperiodischen Kreise ersetzen; $k = 1{,}06$ wurde experimentell bestimmt.

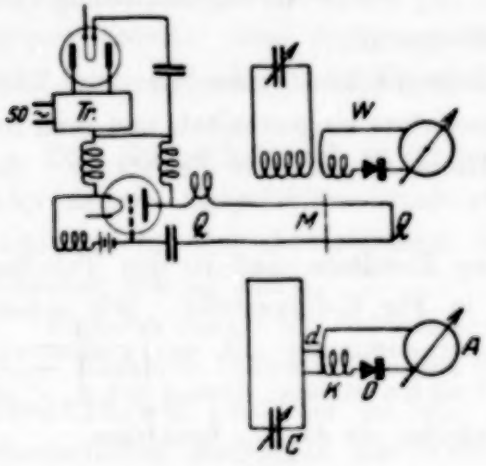


Fig. 1.

Fig. 2.

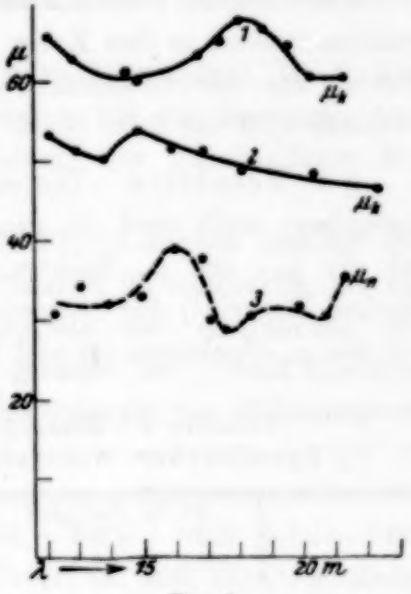


Fig. 3.

Messungen. Die Werte i_1 und i wurden abwechselnd nacheinander beobachtet, wobei i_1 in allen Versuchen unverändert blieb. Daraus erhielt man das erforderliche Verhältnis $\frac{J_1}{J}$.

Zur Bestimmung von r_1', welches in der Formel (8) steht, wurden besondere Tabellen berechnet; sie stellten die Fortsetzung der Zenneckschen Tabellen[1]) für die Frequenzen von $6 \cdot 10^6$ ($\lambda = 50$ m) bis $3 \cdot 10^8$ ($\lambda = 1$ m) dar.

Aus diesen Tabellen und Kurven konnte leicht der Widerstand der Nickelin- und Kupferteile des nichtmagnetischen Kreises berechnet werden und danach ihre Summe r_1'.

[1]) J. Zenneck, Elektromagnetische Schwingungen und drahtlose Telegraphie 1905, S. 994.

Aus den gemessenen Größen r', T, σ und R könnte man μ_k für eine angegebene Frequenz berechnen.

Der Selbstinduktionskoeffizient L wurde auf folgende Weise bestimmt. Mittels des Wellenmessers und Kupferdrahtresonators, deren Selbstinduktion L gemäß seiner geometrischen Form berechnet wurde, war der Kondensator C kalibriert. Darauf wurde der Kupferkreis durch einen eisernen ersetzt und man bestimmte mit Hilfe des Wellenmessers und des kalibrierten Kondensators aus dem Ausdrucke (1) den Wert von L. Die gefundene Differenz $L - L_1$ wurde in die Beziehung (10) eingesetzt; auf diese Weise berechnete man μ_n.

Zur Messung der Stärke des magnetischen Feldes war ein Hitzdrahtinstrument in den Kreis des Resonators eingeschaltet, und man bestimmte aus der Stromstärke die mittlere magnetische Feldstärke. Sie erreichte 0,04 bis 0,05 Gauß.

§ 3. Resultate. Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen angegeben; auch sind sie graphisch in Fig. 3 dargestellt. Wir sehen, daß die μ_k- und μ_n-Spektra in Übereinstimmung mit der viskosoelastischen Theorie[1]) der magnetischen Spektra stehen: immer ist $\mu_n < \mu_k$ und das μ_n-Spektrum ist viel komplizierter als das μ_k-Spektrum.

Tabelle 1. Eisendraht ungeglüht; $2R = 2{,}0$ mm.
Spezifischer Widerstand $13{,}25 \cdot 10^{-6}$. (Kurven 1 und 3.)

λ cm	1210	1293	1384	1465	1499	1590	1680	1749
μ_k	66,6	62,3	59,7	62,0	59,6	59,7	62,9	66,1

λ cm	1817	1883	1958	2027	2123	2236	2319
μ_k	68,3	65,2	65,0	62,3	61,7	60,0	56,5

λ cm	1225	1310	1400	1500	1600	1690	1710	1765	1840	1990	2070	2140
μ_n	31,5	35,0	32,5	33,5	39,5	38,0	30,5	29,0	31,0	32,0	31,0	36,0

Tabelle 2. Eisendraht ungeglüht; $2R = 3{,}33$ mm.
Spezifischer Widerstand $13{,}54 \cdot 10^{-6}$. (Kurve 2.)

λ cm	1212	1297	1387	1491	1590	1693	1822	2037	2237	2275
μ_k	54,0	52,0	50,7	54,8	52,3	52,0	49,4	49,2	47,4	46,0

Es ist nötig, zu bemerken, daß der größte Beobachtungsfehler bei der Bestimmung von μ_k in unserem Falle etwa 8 Proz. beträgt und der-

[1]) Siehe W. Arkadiew, ZS. f. Phys. **27**, 37, 1924.

jenige von μ_n etwa 15 Proz. erreicht. Dies läßt sich dadurch erklären, daß der Fehler bei der Messung von L prozentual wächst, wenn man zur Differenz $L - L_1$, die nur gering ist, übergeht.

Diese Methode zeichnet sich im Vergleich zu früher beschriebenen[1]) dadurch aus, daß sie vorzüglich zur Untersuchung von sehr dicken Drähten anwendbar ist, z. B. von Telegraphendrähten.

Auch erlaubt diese Methode, mit sehr kleinen Mengen des Materials zu arbeiten. Die Methode kann leicht zur Untersuchung von Eisenbändern usw. angewendet werden, da sie auf der Vergleichung zweier Körper basiert: eines ferromagnetischen und eines nichtmagnetischen, deren Form und elektrische Eigenschaften zweckmäßig ausgewählt sind.

Zum Schluß halte ich es für meine Pflicht, Herrn Prof. W. Arkadiew meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen für die Anregung und Anleitung bei der Ausarbeitung der Methode der gleichzeitigen Bestimmung von μ_k und μ_n.

Zugleich nehme ich Veranlassung, dem Physikalischen Institut der ersten Moskauer Universität meine Erkenntlichkeit auszudrücken, für die Bereitwilligkeit, mit der es mir die Apparate zur Ausführung der erforderlichen Messungen zur Verfügung gestellt hat. Dem Elektrotechnischen Prüfungsinstitut bin ich für Überlassung von Mikroamperemetern zu großem Dank verpflichtet.

Moskau, Magnetisches Laboratorium, August 1924.

---

[1]) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. **45**, 133, 1914; **58**, 105, 1919. W. Kartschagin, Ann. d. Phys. **67**, 325, 1922. B. Wwedensky und K. Theodortschik, Ann. d. Phys. **68**, 463, 1922.

Zur Aufstellung des mechanischen Korrespondenzprinzips.

Von **P. Tartakowsky** in Kiew (Rußland).

(Eingegangen am 8. September 1924.)

Auf Grund gewisser Vorstellungen über den „verborgenen Kopplungsmechanismus", der bei einem unelastischen Stoße zwischen zwei Atomen wirkt, ist ein Postulat angegeben, das die bei diesem Vorgange möglichen Quantensprünge bestimmt.

§ 1. Die Untersuchungen von J. Franck und seinen Mitarbeitern[1]) haben die Existenz der sogenannten unelastischen Stöße zweiter Art ganz sicher festgestellt, auf deren Notwendigkeit Klein und Rosseland[2]) aus thermodynamischen Gründen hingewiesen haben. Franck hat auch festgestellt, daß solche Stöße nicht nur zwischen Atom und Elektron stattfinden können, sondern auch zwischen zwei Atomen. Mit anderen Worten, es ist die Möglichkeit von Übergängen atomarer Systeme von Quantenzuständen mit höherer Energie zu solchen mit kleinerer Energie (also unter Energieabgabe) ohne Ausstrahlung bewiesen. Dabei kann die von einem Atomsystem abgegebene Energie in ganz beliebiger Weise benutzt werden [z. B. kann sie die innere „Quantenenergie" eines anderen Atoms vermehren, oder auch die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung eines Atoms vergrößern, oder zum Teil den Betrag der inneren, zum Teil der Translationsenergie vergrößern[3])]. Alle diese Tatsachen fordern die theoretische Untersuchung des Quantenmechanismus der Zusammenstöße. Die Quantenkinetik der Zusammenstöße bleibt noch, soweit mir bekannt ist, in einem Keimzustande. Auf der anderen Seite gibt auch die klassische Mechanik über den Mechanismus der Zusammenstöße keinen Aufschluß. Aus der modernen Entwicklung der Quantentheorie scheint hervorzugehen, daß es von Wichtigkeit wäre, im Gebiete der Quantenkinetik einen Satz aufzustellen, der dem Bohrschen Korrespondenzprinzip im Gebiete der Strahlungstheorie entspreche, sozusagen ein „mechanisches Korrespondenzprinzip".

---

[1]) Franck und Cario, ZS. f. Phys. **17**, 202, 1923; Franck, ebenda **9**, 259, 1922; Cario, ebenda **10**, 185, 1921; Franck und Cario, ebenda **11**, 161, 1922.

[2]) Ebenda **4**, 46, 1920.

[3]) Cario und Franck, l. c.

Den Versuch, ein solches Prinzip aufzustellen, macht W. Pauli[1]), indem er den Fall eines Zusammenstoßes zwischen Atom und Elektron betrachtet und die Energiegleichung in der Form

$$E_1 - E_2 = \Delta E \tag{1}$$

schreibt. Der Ausgangspunkt der Paulischen Erörterungen liegt in der Forderung, daß die Ergebnisse der Quantentheorie und der klassischen Mechanik im Falle großer Quantenzahlen zusammenfallen müssen. Unter anderen interessanten Folgerungen, die man aus dieser Forderung ziehen kann, liegt auch die Notwendigkeit der Stöße zweiter Art zwischen Atom und Elektron; dies geht aus der Gleichung (1) und aus der Umkehrbarkeit der Gleichung der Mechanik hervor.

Aber es scheint uns nicht möglich, das Paulische Prinzip als Korrespondenzprinzip im Bohrschen Sinne zu betrachten, da, worauf Bohr[2]) hinweist, das Wesentliche seines Prinzips nicht in der Übereinstimmung der Ergebnisse der klassischen und Quantentheorie im Grenzfalle großer Quantenzahlen, sondern in einer Korrespondenz zwischen dem Bewegungscharakter des Systems (also dem Charakter der Fourierentwicklung der Bewegung) in stationären Zuständen und den Eigenschaften der beim Quantensprunge emittierten Strahlung steckt.

Zweck vorliegender Arbeit ist der Versuch, eine solche Korrespondenz zwischen der Fourierentwicklung der Bewegung und dem Charakter der mechanischen Energieübergabe von System zu System (ohne Ausstrahlung) in möglichst naher Analogie zu den Bohrschen Anschauungen aufzustellen. Der Verfasser kann natürlich nicht hoffen, mit einem Male eine endgültige und definitive Lösung der Aufgabe zu finden. Unser Zweck ist nur, zu zeigen, daß eine solche Problemstellung möglich ist, und eine bestimmte Auffassung des Elementaraktes der Quantenkinetik zu entwickeln.

Da die klassische Mechanik auch keine Antwort auf die Frage nach den Gesetzen der unelastischen Stöße zu geben vermag, so müssen wir bei der Aufstellung der „Korrespondenz" uns nicht durch bestimmte Resultate, sondern nur durch den allgemeinen Charakter der Theorie leiten lassen. Die Forderung, daß die Resultate der klassischen Mechanik und der Quantentheorie bei großen Quantenzahlen übereinstimmen, wird bei uns, wie bei Pauli, der Ausgangspunkt aller Überlegungen sein.

---

[1]) Ann. d. Phys. **68**, 177, 1922.
[2]) ZS. f. Phys. **13**, 117, 1923.

§ 2. Wir betrachten zwei mehrfach-periodische Systeme A und B, deren stationäre Zustände nach den allgemeinen Prinzipien der Quantentheorie[1]) festgelegt sind: bezeichnen wir die Winkelkoordinaten des Systems A bzw. B durch w_i bzw. w_j^* und die zugehörigen Impulse durch J_i bzw. J_j^*, so sind die stationären Zustände durch die Quantenbedingungen

$$J_i = n_i h, \qquad J_j^* = m_j h \begin{cases} i = 1, 2, \ldots u \\ j = 1, 2, \ldots, u^* \end{cases}$$

bestimmt, wo u und u^* die Periodizitätsgrade der Systeme A und B bedeuten[2]). Bezeichnen ω_i und ω_j^* die Frequenzen, die den Winkelvariabeln w_i und w_j^* entsprechen, so kann jede Koordinate q_i (System A) und q_j^* (System B) nach den allgemeinen Eigenschaften der mehrfach-periodischen Systeme in der Form einer Fourierschen Reihe dargestellt werden, in welcher Cosinus vom Typus

$$\cos\left[(\tau_1 \omega_1 + \cdots + \tau_u \omega_u) t + \gamma_\tau\right] \tag{2}$$

vorkommen.

Es entstehe zwischen den Systemen A und B ein unelastischer Stoß zweiter Art, bei welchem z. B. das System A einen Teil seiner inneren Energie verliert und aus einem stationären Anfangszustande, der durch die Quantenzahlen n_i und die Energie E_A charakterisiert ist, in einen Endzustand mit den Quantenzahlen n_i' und der Energie E_A' übergeht. Das System B geht dabei aus einem Zustande mit Quantenzahlen m_j und der Energie E_B in einen Endzustand m_j', E_B' über. Ist dabei nach den Angaben von Franck und Cario noch eine Vergrößerung der kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung des Systems B vorhanden, die durch eine Überschußgeschwindigkeit v bedingt ist, so lautet die Energiegleichung

$$\underset{(n_i)}{E_A} - \underset{(n_i')}{E_A'} = -\left(\underset{(m_j)}{E_B} - \underset{(m_j')}{E_B'}\right) + \tfrac{1}{2} M v^2. \tag{3}$$

In bezug auf diese Gleichung kann man fast wörtlich die Überlegungen Paulis wiederholen, die zur Gleichung (1) gehören. In der Tat, es liegen der Anfangs- und Endzustand bei großen Quantenzahlen unendlich nahe zueinander; also ist die Energiedifferenz $E_A - E_A'$ unendlich klein. Dasselbe gilt für die Differenz $E_B - E_B'$. Es muß also auch der Überschuß der kinetischen Energie des Systems B unendlich klein sein und die

---

[1]) Vgl. Bohr, l. c.

[2]) Vorläufig betrachten wir nicht entartete Systeme (Periodizitätsgrad = Anzahl der Freiheitsgrade); diese Bedingung scheint aber für das Folgende nicht von Wichtigkeit zu sein.

klassische Mechanik zur Geltung kommen. Da aber die Gleichungen der Dynamik umkehrbar sind, so kann die Erscheinung in der beschriebenen Richtung wie auch in einer entgegengesetzten vor sich gehen. Wir extrapolieren dieses Resultat auf den Fall beliebiger Quantenzahlen und behaupten: Ist ein Zusammenstoß möglich, bei welchem das System A einen Quantensprung $(n_i) \longrightarrow (n_i')$ und das System B einen Quantensprung $(m_j) \longrightarrow (m_j')$ erleidet, so ist auch ein solcher Zusammenstoß möglich, bei welchem die Quantensprünge $(n_i') \longrightarrow (n_i)$, $(m_j') \longrightarrow (m_j)$ stattfinden. Wir verallgemeinern also Paulis Überlegungen auf den Fall, welcher von Franck experimentell studiert ist.

Im folgenden wollen wir unsere Aufgabe etwas schematisieren, indem wir annehmen, daß die ganze, durch das System A abgegebene Energie zur Vegrößerung der inneren Energie des Systems B benutzt wird; die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung des Systems B kann also nicht auf Kosten der inneren Energie des Systems A abgeändert werden. Wir schließen also die Translationsenergie ganz von der Betrachtung aus und studieren nur den Übergang der inneren Atomenergie; man kann also nicht vom Zusammenstoß im eigentlichen Sinne des Wortes sprechen, und wir können eine solche mechanische Wechselwirkung von Systemen nur bedingungsweise als Zusammenstoß bezeichnen, da es gewiß naheliegt, eine Annäherung der Systeme bei der Wechselwirkung anzunehmen. Statt Gleichung (3) schreiben wir also

$$\underset{(n_i)\to(n_i')}{E_A - E_A'} = -\underset{(m_j)\to(m_j')}{(E_B - E_B')}. \tag{4}$$

Wir bleiben nicht bei der Frage stehen, inwiefern die letztere Voraussetzung in Wirklickkeit realisierbar ist, obgleich dies uns nicht unmöglich scheint. Manche Schlußfolgerungen, die aus der angenommenen Vereinfachung gezogen werden können, kann man auch auf den ersten Fall, dessen Realisierbarkeit außer Zweifel steht, verallgemeinern, und deshalb scheint unsere Vereinfachung gerecht zu sein[1])[2]).

---

[1]) Wie man leicht aus der Gleichung (4) ersieht, geht bei unserer Vereinfachung, wo die kinetische Energie ganz außer acht bleibt, der Unterschied zwischen Stößen erster und zweiter Art völlig verloren: ein und derselbe Stoß kann vom Standpunkte des Systems A als Stoß zweiter Art bezeichnet werden, während er vom Standpunkte des Systems B als Stoß erster Art zu betrachten ist.

[2]) Anmerkung bei der Korrektur. Bezüglich der Fälle, wo das Schema realisiert erscheint, vgl. Franck, ZS. f. Phys. **9**, 259, 1922 (Übergang von Schwingungsenergie in Rotationsenergie).

Parallel zur Gleichung (4) schreiben wir noch eine analoge Gleichung für das Impulsmoment (Moment der Bewegungsgröße):

$$G_A - G'_A = -(G_B - G'_B), \tag{5}$$

wo G_A und G_B die Werte der Impulsmomente der Systeme A und B in Anfangszuständen, G'_A und G'_B in Endzuständen bezeichnen. Den Beweis, daß in unserem Falle der Impulsmomentsatz gültig ist, führen wir etwas später (§ 3). Jetzt werden wir aus (5) einige Folgerungen ziehen.

Nach den allgemeinen Prinzipien der Quantentheorie werden die Impulsmomente in stationären Zuständen folgendermaßen ausgedrückt:

$$G_A = n_a \frac{h}{2\pi}; \quad G_B = m_a \frac{h}{2\pi},$$

wo n_a und m_a gewisse „azimutale" Quantenzahlen bezeichnen[1]). Also wird

$$G_A - G'_A = n_a \frac{h}{2\pi} - n'_a \frac{h}{2\pi} = \Delta n_a \frac{h}{2\pi},$$

und aus (5) folgt

$$\Delta n_a = -\Delta m_a. \tag{6}$$

Da nach einem Satz von Pauli[2]) die Energie eine steigende Funktion der Quantenzahlen ist, so kann das Ergebnis (6) folgendermaßen formuliert werden:

Die azimutale Quantenzahl des Systems, welches bei der Wechselwirkung Energie verliert, ($\Delta E < 0$) verringert sich um so viel Einheiten, als die azimutale Quantenzahl des Systems, welches Energie gewinnt, ($\Delta E > 0$) sich vergrößert.

§ 3. Wir gehen jetzt zum Vergleich der möglichen Beschreibung der Erscheinung des Energieüberganges vom Standpunkte der klassischen Mechanik und vom Standpunkte der Quantentheorie über. Die Dauer des Zusammenstoßes (der Wechselwirkung) ist gewiß klein im Vergleich mit der Dauer der Existenz der angeregten Zustände — der Quantensprung geschieht „katastrophisch"[3]). Vom Standpunkte der Quantentheorie beschreiben wir den Verlauf des Vorganges nicht näher; wir nehmen nur an, daß während dieser Katastrophe ein „verborgener

[1]) Im allgemeinen Falle sind es nicht Quantenzahlen, deren Bedeutung so einfach ist, wie z. B. die Bedeutung der Quantenzahl, welche dem Azimut bei einer Keplerbewegung entspricht. Da diese Quantenzahlen mit der Größe des gesamten Impulsmoments verbunden sind, so scheint es möglich, sie mit den „inneren" Quantenzahlen Sommerfelds zu identifizieren.

[2]) l. c.

[3]) Vgl. z. B. W. Wilson, Phil. Mag. **29**, 795, 1915.

Kopplungsmechanismus" zwischen den Systemen wirkt. Im Vergleich mit der möglichen Beschreibung mit Hilfe der klassischen Mechanik muß die quantentheoretische Beschreibung der Erscheinung einen mehr summarischen Charakter haben, in derselben Weise wie die quantentheoretische Beschreibung des Strahlungsaktes summarischer ist als die klassische[1]).

Da die Erscheinung einen statistischen Charakter hat und ihr Verlauf nicht eindeutig durch die Anfangsbedingungen bestimmt wird, so tritt die Frage, welche Quantensprünge möglich sind, in den Vordergrund; eine zweite wesentliche Frage besteht in der Bestimmung der relativen Häufigkeit der möglichen Quantensprünge.

In der klassischen Theorie muß der ganze Verlauf der Erscheinung durch die Anfangsbedingungen eindeutig bestimmt werden; die letzteren sind gewiß von dem Charakter der Bewegung der Systeme in stationären Anfangszuständen abhängig; mit anderen Worten: für die klassische Beschreibung des Vorganges ist die Entwicklung der Bewegungen der beiden Systeme in Fouriersche Reihen von Wichtigkeit.

Die Übereinstimmung der Resultate der klassischen und Quantenmechanik für große Quantenzahlen führt zum Gedanken, daß auch bei beliebigen Quantenzahlen eine gewisse „Korrespondenz" zwischen der Fourierschen Reihenentwicklung der Bewegungen der beiden zusammenstoßenden Systeme und dem Charakter des Zusammenstoßes (der Wechselwirkung), d. h. den Quantensprüngen, die bei dem Stoße stattfinden, besteht.

Wenn die klassische Mechanik ein System und auf dessen Bestandteile wirkende Kräfte betrachtet, so unterscheidet sie zwischen inneren (die zwischen den Bestandteilen des Systems wirken) und äußeren Kräften; als Quelle der letzteren sind „äußere" Massen zu verstehen. Wollen wir diese Vorstellung auch auf den Fall elektrischer oder magnetischer Kräfte übertragen, so können wir von äußeren Ladungen, magnetischen Polen usw. sprechen. Sind diese äußeren Massen (Ladungen, Pole usw.) in bestimmten Bewegungen begriffen, so verändern sich auch die äußeren Kräfte (wenn sie z. B. von den Abständen abhängen); es können z. B. diese Veränderungen periodisch sein, und zwar mit denselben Perioden, mit welchen sich die äußeren Massen bewegen.

Wir kommen zur Wechselwirkung der Systeme A und B zurück. Da die Kräfte des verborgenen Kopplungsmechanismus, die während des

[1]) Vgl. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., Kap. 5, § 1.

Stoßes wirken, mit großer Wahrscheinlichkeit als elektrisch oder magnetisch betrachtet werden können, so kann man vom klassischen Standpunkte aus die Wirkung des Systems B auf das System A als Wirkung periodischer äußerer Kräfte betrachten. Wir können also von einer Art erzwungener Schwingungen sprechen. In derselben Weise wirkt auch das System A auf das System B. Die Richtung der Energieübergabe hängt von gewissen Phasenbeziehungen ab.

Wir benutzen diesen Gedankengang, um die Gültigkeit bei der betrachteten Wechselwirkung der Gleichung (5), d. h. die Anwendbarkeit des Satzes der Erhaltung des Impulsmomentes, zu motivieren.

Bleiben die Systeme A und B (d. h. in den stationären Zuständen) abgeschlossen, so ist das Impulsmoment (für jedes System) konstant. Bei dem Übergange des Systems A aus dem Anfangs- in den Endzustand ändert sich das Impulsmoment auf Kosten der Wirkung der äußeren Kräfte (das System bleibt nicht abgeschlossen); diese äußeren Kräfte sind die Kräfte des Kopplungsmechanismus. Dasselbe gilt auch für das System B. Die Unterscheidung zwischen inneren und äußeren Kräften in der klassischen Mechanik ist aber eine Konvention: schließen wir die äußeren Massen in das System ein, so bleibt das erweiterte System abgeschlossen. Bei der Wechselwirkung können wir die Gesamtheit der Systeme A und B als ein einziges zusammengesetztes System betrachten, in derselben Weise, wie es in der kinetischen Gastheorie geschieht, wenn man die zusammenstoßenden Moleküle als ein zusammengesetztes Molekül betrachtet, welches nach dem Stoße zerfällt[1]). Aber dann sind die Kräfte des Kopplungsmechanimus als innere zu betrachten und das gesamte Impulsmoment muß konstant bleiben; es gilt also die Gleichung (5).

Zu demselben Schluß kann man auch in folgender Weise kommen. Bei der Wechselwirkung der Systeme A und B findet die Ausstrahlung nicht statt; nach einem allgemeinen Theorem der Elektrodynamik[2]) ist bei beliebigen Vorgängen die Summe der Veränderungen des elektromagnetischen und des mechanischen Impulsmomentes gleich Null; da aber bei der Abwesenheit der Strahlung die Änderung des elektromagnetischen Impulsmoments sicher gleich Null ist und die mechanischen Impulsmomente der Systeme A und B sich verändern, so muß die Summe dieser Veränderungen auch gleich Null sein. Unsere Schlüsse können also als gültig betrachtet werden, wenn nur die genannten allgemeinen Sätze

---

[1]) Vgl. J. H. Jeans, The dynamical theory of gases. Cambridge 1916.
[2]) Vgl. z. B. M. Abraham, Theorie der Elektrizität **2**, Kap. I, S. 36, 1905.

der Mechanik und Elektrodynamik in der Quantentheorie anzuwenden sind; in diesem Falle folgen wir den Grundsätzen einer Reihe anderer Autoren.

§ 4. Wir gehen jetzt zur Betrachtung der erzwungenen Schwingungen über, die nach den obigen Erörterungen bei dem „Zusammenstoße" der Systeme A und B stattfinden müssen. Was die Dauer des Zusammenstoßes betrifft, welche klein im Vergleich mit der Lebensdauer der angeregten stationären Zustände ist, so wollen wir annehmen, daß sie groß ist im Vergleich mit allen Eigenperioden der Systeme A und B; bezeichnen wir durch t und T die Dauer der stationären Zustände bzw. des Zusammenstoßes, so muß

$$\left.\begin{aligned} \frac{2\pi}{\omega_i} \ll T \ll t \quad (i = 1, 2, \ldots u) \\ \frac{2\pi}{\omega_j^*} \ll T \ll t \quad (j = 1, 2, \ldots u^*) \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

sein. Wir haben leider keine direkten Angaben, um über die Richtigkeit dieser Annahme zu entscheiden[1]).

Da es möglich ist, die Bewegung des Systems A in eine Fouriersche Reihe zu entwickeln, so können wir das System durch eine Versammlung Planckscher harmonischer Oszillatoren mit den Frequenzen vom Typus

$$\tau_1 \omega_1 + \cdots + \tau_u \omega_u$$

ersetzen. Bei dem Zusammenstoße wirkt auf jeden solchen Oszillator eine periodische Kraft, deren Ausdruck auch in eine Fouriersche Reihe entwickelt werden kann. Die Wirkung einer solchen Kraft auf den Oszillator ist bei Planck[2]) klassisch untersucht. Die Amplituden der erzwungenen Schwingungen sind durch

$$a_n = \frac{A_n}{L(\omega_0^2 - \omega^2)}$$

[1]) Einige indirekte Hinweise kann man folgendermaßen erhalten. Wie bekannt, ist die Lebensdauer der angeregten Zustände von der Größenordnung 10^{-8} sec. Die Dauer der Ausstrahlung kann nach einer Formel von Epstein (Sitzungsber. d. Bayer. Akad. 1919, S. 37) für wasserstoffähnliche Atome berechnet werden. Das Verhältnis der Periode der Elektronenbewegung auf dem n-ten Bohrschen Kreise, zu der Ausstrahlungsdauer beim Übergange vom n-ten Kreise ist gleich $1{,}6 \cdot 10^{-3} \cdot Z^3/n^2$, wo Z die Atomnummer bezeichnet. Für Wasserstoff und den dritten Kreis wird dies gleich $0{,}17 \cdot 10^{-3}$; die Periode auf dem dritten Kreise ist gleich $4{,}11 \cdot 10^{-14}$ sec, also die Ausstrahlungsdauer gleich $2{,}4 \cdot 10^{-10}$ sec. Nehmen wir an, daß die Dauer der Übergänge ohne Ausstrahlung von derselben Größenordnung wie bei der Ausstrahlung ist, so ist die Bedingung (7) in diesem Falle erfüllt.

[2]) Wärmestrahlung, 2. Aufl. 1913, S. 151, 155; 4. Aufl. 1921, S. 147, 151.

angegeben, wo ω_0 die eigene, ω die „wirkende" Frequenz bezeichnet (Maximalwert, wenn ω ungefähr gleich ω_0 ist). Weiter hängt die durch den Oszillator absorbierte Energie fast nur von Amplituden der äußeren Kraft ab, die in der Nähe der eigenen Frequenz liegen; annäherungsweise ist diese Energie gleich

$$\frac{1}{L}\frac{T}{8}(A_0^2 + B_0^2)\mathfrak{T},$$

wo A_0, B_0 Mittelwerte der genannten Amplituden sind, T die Dauer der Absorption, $\mathfrak{T}$ die Hauptperiode der wirkenden Kraft bezeichnet. Diese Formel gilt, wenn nur die Dauer der Absorption groß im Vergleich mit den Perioden der Kräfte ist. Bei unseren Vorstellungen entspricht dies der Annahme (7). Wenden wir dieses Ergebnis auf unser System von Oszillatoren an, die das System A ersetzen (dasselbe gilt auch für das System B), so können wir sagen, daß bei der Wirkung der äußeren Kräfte die entfernten Frequenzen praktisch keinen Einfluß haben; wir setzen also voraus, daß die Möglichkeit eines Zusammenstoßes, der von dem studierten mechanischen Energieübergang begleitet ist, durch die Frequenzengleichheit der „korrespondierenden" Oszillatoren bedingt ist, d. h.

$$\sum_1^u \tau_i \omega_i = \sum_1^{u^*} \tau_j^* \omega_j^*. \tag{8}$$

Die Anzahl solcher Gleichungen hängt von dem Entwicklungscharakter ab. Die Erfüllung der Gleichung (8) bewirkt einen gewissen Zusammenhang zwischen den Mechanismen der Systeme A und B, der für das Auftreten der Wechselwirkung nötig ist. Im Grenzfalle eines Freiheitsgrades (oder einer Entartung der Systeme bis zur vollen Periodizität) erhalten wir

$$\omega\tau = \omega^*\tau^*$$

oder

$$\frac{\omega}{\omega^*} = \frac{\tau^*}{\tau}. \tag{9}$$

Im Falle von Rotatoren wird z. B. $\tau = \tau^* = 1$, $\frac{\omega}{\omega^*} = 1$, also kann die mechanische Energieübergabe nur bei der Gleichheit der Winkelgeschwindigkeiten eintreten. Dasselbe gilt auch für einfache Plancksche Oszillatoren. Im Falle anharmonischer Oszillatoren kann die Energieübergabe auch bei verschiedenen Grundfrequenzen eintreten, da in der entsprechenden Reihenentwicklung mehr als ein Glied vorhanden ist; es müssen aber die Frequenzen der Formel (9) Genüge leisten.

Gleichung (8) ist aus der Analyse des möglichen Mechanismus der Wechselwirkung der Systeme A und B vom klassischen Standpunkte aus abgeleitet worden. Wir halten diese Gleichung für gültig nicht nur in dem Grenzgebiete, sondern bei beliebigen Quantensprüngen. Wir stellen jetzt diese Bedingung mit der Größe der Quantensprünge in Zusammenhang.

Analog dem Bohrschen Verfahren bei der Aufstellung des Korrespondenzprinzips postulieren wir

$$\tau_i = \Delta n_i, \quad \tau_j^* = \Delta m_j. \tag{10}$$

Bei der Aufstellung dieses Postulates haben wir leider keinen so festen Anhaltspunkt, wie ihn Bohr in der Übereinstimmung der klassisch und quantentheoretisch berechneten Ausstrahlungsfrequenz bei großen Quantenzahlen hat. Einen gewissen Grund für unsere Voraussetzung glauben wir in der formalen Analogie zwischen der Energiegleichung (4) und der Bohrschen Frequenzbedingung zu finden; letztere schreiben wir z. B. für das System A:

$$E_A - E_A' = h\nu.$$

Auf der linken Seite dieser Gleichung sehen wir dieselbe Energiedifferenz des Anfangs- und Endzustandes, welche auch in der Gleichung (4) figuriert. Es bestehen sozusagen verschiedene Benutzungen derselben Übergangsenergie von einem Quantenzustande in einen anderen. Die physikalische Möglichkeit einer solchen verschiedenen Ausnutzung derselben Übergangsenergie ist z. B. durch die Experimente mit der sensibilisierten Fluoreszenz nachgewiesen [1]). Betrachten wir den Vorgang von dem Standpunkte des Systems A, so sehen wir bei der Ausstrahlung einen bestimmten Zusammenhang zwischen den Zahlen τ_i und Δn_i; es scheint uns, daß derselbe Zusammenhang auch bei einer anderen Benutzung der abgegebenen Energie bestehen muß. Wir schreiben also anstatt (8) und (9)

$$\sum_1^u \omega_i \Delta n_i = \sum_1^{u^*} \omega_j^* \Delta m_j \tag{11}$$

$$\frac{\omega}{\omega^*} = \frac{\Delta m}{\Delta n} = \frac{\tau^*}{\tau}. \tag{12}$$

Wir postulieren: Der mechanische Energieübergang (d. h. nicht in Form der Strahlung) bei einem Zusammenstoße zweier mehrfach-periodischer Atomsysteme (im Grenzfalle, periodischer) findet nur dann statt, wenn zwischen den Mecha-

[1]) Cario und Franck, l. c.

nismen der Systeme die Bedingung (8) besteht; die Quantensprünge müssen der Gleichung (11) Genüge leisten.

Sind z. B. die Frequenzen ω_i und ω_j' der Systeme A und B und die Quantensprünge (Δn_i) des Systems A bekannt, so kann man mittels der Formel (11) die möglichen Quantensprünge des Systems B bestimmen.

Bei Rotatoren und harmonischen Oszillatoren sind die Quantensprünge gleich Eins, wie es auch bei der Ausstrahlung nach dem Bohrschen Korrespondenzprinzip sein muß. Die Gleichheit der Quantensprünge für Rotatoren geht auch aus (6) hervor, da hier die einzige Quantenzahl eine azimutale ist.

§ 5. Wir wollen noch einige Schlußbemerkungen machen.

Die Bedingungen (8) und (11) können auch annähernd erfüllt sein. Dies geht aus der Tatsache hervor, daß bei der Wirkung einer periodischen Kraft auf einen Oszillator die Frequenzen, die nahe der Eigenfrequenz liegen, eine zwar hervorragende Rolle spielen, aber auch auf andere Frequenzen ein gewisser Teil der absorbierten Energie fällt.

Wie man sieht, genügt die Formel (11) auch der Forderung der Umkehrbarkeit der Quantensprünge, da offenbar, wenn wir alle Vorzeichen bei den Größen Δn_i, Δm_j umkehren, sich in (11) nichts ändert.

Unsere Schlüsse scheinen uns auch im allgemeineren Falle, wo die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung ins Spiel tritt, gültig zu sein, da wir keinen Grund haben, in diesem Falle einen prinzipiell verschiedenen Mechanismus der Wechselwirkung anzunehmen. Der Fall eines Zusammenstoßes mit einem System, das keine innere Energie enthält (z. B. einem Elektron), kann vielleicht in solcher Weise untersucht werden, daß wir eine allmähliche Entartung des Systems betrachten; im äußersten Grenzfalle bleibt nur die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung übrig.

Gleichung (6), die einen Zusammenhang zwischen den Änderungen der azimutalen Quantenzahlen angibt, führt auf den Gedanken, daß ein gewisser Zusammenhang zwischen den Quantenzahlen, die eine identische physikalische Bedeutung haben, vorhanden sein muß. Der Fall der Azimutalquanten bildet vielleicht keine Ausnahme, und es besteht vielleicht während des Stoßes eine „Kopplung“ der entsprechenden Freiheitsgrade.

Was die Wahrscheinlichkeit der möglichen Quantensprünge betrifft, so ist es uns noch nicht gelungen, einen zutreffenden Ansatz für diese Größe zu finden. Diese Wahrscheinlichkeit muß eine Funktion der Amplituden in den Fourierschen Reihenentwicklungen der Bewegungen sein.

Zusammenfassung:

1. Die Wichtigkeit der Aufstellung eines mechanischen Korrespondenzprinzips in möglichst naher Analogie zum Bohrschen Korrespondenzprinzip ist hervorgehoben.

2. Durch Erörterungen, die den Paulischen ganz analog sind, ist ein Beweis für die Umkehrbarkeit der Quantensprünge beim Zusammenstoße beliebiger mehrfach-periodischer Systeme angegeben.

3. Aus der Erhaltung des Impulsmoments ist eine „Erhaltung" der Azimutalquantenzahlen abgeleitet.

4. Die Wirkung des „verborgenen Kopplungsmechanismus" beim Zusammenstoß ist als eine Art erzwungener Schwingungen von Oszillatoren anzusehen.

5. Ein Postulat ist angegeben, das die möglichen Quantensprünge bei dem unelastischen Zusammenstoße bestimmt und einen gewissen Zusammenhang der Mechanismen der zusammenstoßenden Systeme fordert.

Kiew, August 1924.

Nachtrag bei der Korrektur. Diese Arbeit ist am 16. September dem 4. Kongreß russischer Physiker zu Petersburg unterbreitet worden. Herr Prof. Dr. P. Ehrenfest hat mich in einem Gespräch darauf aufmerksam gemacht (wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen will), daß, da $\omega_i = \frac{\partial E_1}{\partial J_i}$ ist, aus (4) und aus den Quantenbedingungen:

$$\sum_1^u \bar{\omega}_i \Delta n_i = \sum_1^{u^*} \bar{\omega}_j^* \Delta m_j$$

folgt, wo $\bar{\omega}_i$, $\bar{\omega}_j^*$ gewisse Mittelwerte von ω_i, ω_j^* bezeichnen. Da es bei der Anwendung der Gleichung (11) unbestimmt bleibt, ob Anfangs- oder Endwerte der Frequenzen eingesetzt werden müssen, so ist es zweckmäßig, Mittelwerte zu benutzen, und Gleichung (11) geht in die oben angeführte über. Dies macht die Voraussetzung (10) etwas sicherer und zeigt, daß, wenn wir ganz formal von der Energiegleichung (4) ausgehen, die Wirkung des Kopplungsmechanismus als eine Art Resonanz betrachtet werden kann.

Dispersion und Korrespondenzprinzip.

Von **Gregor Wentzel** in München.

(Eingegangen am 11. September 1924.)

Soweit bisher das Problem der Dispersion vom Quantenstandpunkt aus diskutiert worden ist, scheint allgemein die Meinung zu herrschen, daß die Dispersionsformel der klassischen Elektronentheorie unter allen Umständen exakt richtig sei und daher auch quantentheoretisch irgendwie abzuleiten sein müsse. Obwohl eine konsequente Quantentheorie der Dispersion zurzeit nicht gegeben werden kann, scheint das Korrespondenzprinzip doch auf eine Abweichung von der klassischen Dispersionsformel hinzuweisen; in der Tat zeigt auch das experimentelle Material eine Abweichung in der erwarteten Richtung an.

In der klassischen Theorie kommt die Dispersion auf folgende Weise zustande[1]: Die primäre ebene Lichtwelle erregt harmonische Oszillatoren (Eigenfrequenz $\omega_0/2\pi$) zum Mitschwingen; die von diesen emittierten Sekundärwellen überlagern sich mit der Primärwelle zu einer resultierenden ebenen Welle, die sich mit veränderter Phasengeschwindigkeit c/n_ω fortpflanzt; der Brechungsindex n_ω ist von der Lichtfrequenz $\omega/2\pi$ abhängig. Die Fourierzerlegung des elektrischen Feldes $\mathfrak{E}$ und des von ihm erzeugten elektrischen Momentes $\mathfrak{p}$ des Oszillators sei:

$$\mathfrak{E} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, \mathfrak{E}_\omega e^{i\omega t}, \qquad \mathfrak{p} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, \mathfrak{p}_\omega e^{i\omega t}. \tag{1}$$

Dann ist

$$n_\omega = 1 + 2\pi N \cdot \frac{\mathfrak{p}_\omega}{\mathfrak{E}_\omega}, \tag{2}$$

wo N die Zahl der Oszillatoren pro Kubikzentimeter; letztere sind voneinander unabhängig angenommen (verdünntes Gas). $\mathfrak{p}_\omega$ berechnet sich klassisch als erzwungene Schwingung (mit der Dämpfung μ):

$$\mathfrak{p} = \frac{e^2}{m} \mathfrak{E}_\omega \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\mu\omega}. \tag{3}$$

Folglich wird:

$$n_\omega = 1 + \frac{2\pi N e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\mu\omega)}. \tag{4}$$

In der Quantentheorie wird man Formel (2) beibehalten können, wenn es gelingt, ein quantenmäßiges Analogon der klassischen Polarisation $\mathfrak{p}$ zu gewinnen, d. h. $\mathfrak{p}$ nach dem Korrespondenzprinzip zu bestimmen. Der Schlüssel zur Anwendung desselben scheint uns in dem

[1] Man vergleiche die Darstellung von Herzfeld, ZS. f. Phys. **23**, 341, 1924.

Umstand zu liegen, daß die Formel (3) für $\mu \ll \omega$ mit folgender Integralformel identisch wird:

$$\mathfrak{p}_\omega = \frac{e^2 \mathfrak{E}_\omega}{m \omega_0} \int_0^\infty d\tau \cdot \sin \omega_0 \tau \cdot e^{-(\mu + i\omega)\tau}. \tag{5}$$

In der Tat, zerlegt man hier $\sin \omega_0 \tau$ in Exponentialfunktionen und integriert aus, so kommt man bei Vernachlässigung von μ^2 auf (3) zurück. Nach (1) kann man also $\mathfrak{p}$ durch das folgende Doppelintegral darstellen:

$$\mathfrak{p} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int_0^\infty d\tau\, \mathfrak{p}' \cdot e^{i\omega(t-\tau)}, \tag{6}$$

wo

$$\mathfrak{p}' = \frac{2\pi e^2 \mathfrak{E}_\omega}{m \omega_0} \sin \omega_0 \tau \cdot e^{-\mu\tau}. \tag{7}$$

Mit den Bezeichnungen:

$$\omega_0 \tau = u, \qquad \frac{\omega}{\omega_0} = j, \qquad \frac{\mu}{\omega_0} = \delta \tag{8}$$

kann man statt dessen auch schreiben:

$$\mathfrak{p} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dj \int_0^\infty du\, \mathfrak{p}' \cdot e^{i(\omega t - ju)}, \tag{9}$$

$$\mathfrak{p}' = \frac{2\pi e^2 \mathfrak{E}_\omega}{m \omega_0} \cdot \sin u \cdot e^{-\delta u}. \tag{10}$$

Die in (8) definierten Integrationsvariablen u, j haben folgende Bedeutung: $u/2\pi$ ist die „Winkelvariable“ (im Schwarzschildschen Sinne), welche die ungedämpfte Schwingung des Oszillators beschreibt. Faßt man ferner im Sinne der Bohrschen Theorie ω als Maß der Energieänderung bei einem Quantensprung auf, so mißt die Zahl j die Größe des zugehörigen Quantensprunges:

$$\omega = 2\pi \frac{\Delta W}{h}, \qquad j = 2\pi \frac{\Delta I}{h} \tag{11}$$

[W = Energie, $2\pi I$ = Phasenintegral). In der Tat kommt man sofort von (11) auf die zweite Gleichung (8) zurück, da für den harmonischen Oszillator bekanntlich

$$W = \omega_0 \cdot I, \qquad \Delta W = \omega_0 \cdot \Delta I$$

ist. Es sei bemerkt, daß wir den Quantensprung j nicht auf ganzzahlige Werte beschränken.

Gleichung (9) stimmt formal völlig überein mit der Beziehung, welche das Korrespondenzprinzip zwischen einer „wirklichen" mechanischen Bewegung $\mathfrak{p}'$ und dem korrespondierenden Vektor $\mathfrak{p}$ behauptet, der für Intensität und Polarisation des emittierten Lichtes maßgebend ist[1]). Wir wollen demnach Gleichung (9) (für Probleme mit einem Freiheitsgrad) als angemessene Formulierung des Korrespondenzprinzips betrachten, und es erhebt sich nun die Frage nach der Quantenbedeutung des Vektors $\mathfrak{p}'$, d. h. nach dem Einfluß des Lichtes auf die Kinematik des Atommodells. Wir wollen diese Frage hier offen lassen und uns vielmehr auf den folgenden Standpunkt stellen. Im Falle des harmonischen Oszillators, wo W linear in I ist, muß die Quantentheorie dasselbe wie die klassische Theorie ergeben. Wir wollen demnach den Ausdruck (11) für $\mathfrak{p}'$ in jenem Spezialfall als verbindlich ansehen und versuchen, ihn für andere Fälle zu verallgemeinern. Da ist vor allem der Möglichkeit von Oberschwingungen Rechnung zu tragen; wir setzen daher an Stelle von (10) eine Reihe an:

$$\mathfrak{p}' = \frac{2\pi e^2 \mathfrak{E}_\omega}{m} \cdot \sum_k \frac{p_k}{k \cdot \frac{d\omega}{dj}} \cdot \sin ku \cdot e^{-\delta_k u}. \tag{12}$$

Die Gewichte p_k entsprechen den Elektronenzahlen der klassischen Theorie; beim harmonischen Oszillator ist $p_1 = 1$, $p_2 = p_3 = \ldots = 0$, so daß (12) vermöge (8) ($d\omega = \omega_0 \, . \, dj$) auf (10) zurückkommt.

Zur Berechnung des Brechungsindex (2) haben wir den Vektor $\mathfrak{p}$ (9) entsprechend der zweiten Gleichung (1) spektral zu zerlegen:

$$\mathfrak{p}_\omega = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{dj}{d\omega} \int_0^\infty du \, . \, \mathfrak{p}' \, . \, e^{-iju}. \tag{13}$$

Setzt man hier (12) ein und integriert aus, so kommt:

$$\mathfrak{p}_\omega = \frac{e^2}{m} \mathfrak{E}_\omega \cdot \sum_k \frac{p_k}{\left(\frac{d\omega}{dj}\right)^2 \cdot [k^2 - (j - i\delta_k)^2]} \cdot \tag{14}$$

Führt man dies in (2) ein und vernachlässigt δ_k^2, so erhält man schließlich:

$$n_\omega = 1 + \frac{2\pi N e^2}{m} \cdot \sum_k \frac{p_k}{\left(\frac{d\omega}{dj}\right)^2 (k^2 - j^2 + 2i\delta_k j)} \cdot \tag{15}$$

---

[1]) Vergleiche G. Wentzel, ZS. f. Phys. **27**, 279 1924, Gleichungen (66) und (63).

Diese Formel bedeutet folgendes: Kennt man den Grundzustand des Atoms und die Mechanik des Modells (d. h. W als Funktion von I, ω als Funktion von j), so kann man aus (11) leicht für jede auffallende Frequenz ω den zugehörigen Quantensprung j berechnen. $d\omega/dj$ mißt die mechanische Umlaufsfrequenz einer Bahn, die zwischen Anfangs- und Endbahn liegt, weiter aber durch das Korrespondenzprinzip nicht festgelegt wird. In Formel (15) ist der Resonanzcharakter der klassischen Formel erhalten; Resonanz tritt ein bei ganzzahligen Quantensprüngen ($j = k$), wie es die Quantentheorie verlangen muß. Trotzdem besteht gegenüber der klassischen Formel der wesentliche Unterschied, daß in dem Resonanznenner nicht die Frequenzen ω_0, ω, sondern die Quantensprungzahlen k, j auftreten.

Bei einatomigen Gasen liegen die Absorptionsstreifen in der Regel im Ultravioletten; Messungen von n_ω gibt es aber meist nur für das sichtbare Gebiet, d. h. für $\omega \ll \omega_0$ oder $j \ll 1$. Dann ist hinreichend genau $\frac{d\omega}{dj} \cdot j = \omega$, und (15) ergibt:

$$n_\omega = 1 + \frac{2\pi N e^2}{m} \sum_k \frac{p_k}{\omega_0'^2 - \omega^2}, \tag{16}$$

wo

$$\frac{d\omega}{dj} \cdot k = \omega_0' \tag{17}$$

gesetzt ist. (16) ist formal wieder die klassische Dispersionsformel, aber mit einer scheinbaren Eigenfrequenz ω_0', die von der Resonanzfrequenz ω_0 sehr wohl verschieden sein kann[1]). Die Richtigkeit der Dispersionsformel (15) vorausgesetzt, würde man also aus Messungen von n_ω auf der roten Seite der Absorptionsserie nach der klassischen Formel (4) auf falsche Absorptionsfrequenzen schließen (auf ω_0' anstatt auf ω_0), und zwar, wie man leicht überschlägt, für wasserstoffähnliche Spektren immer auf zu ultraviolette Absorptionsfrequenzen ($\omega_0' > \omega_0$). Je höher das Serienglied, desto größer wird der Fehler; für die Seriengrenze ($k = \infty$) schließlich fällt ω_0' ins Unendliche.

Diese Folgerung aus unserer Formel (15) findet sich nun in der Erfahrung durchweg bestätigt[2]). Bei Helium z. B. berechnet man aus

[1]) ω_0' ist die zu ω_0 „korrespondierende" mechanische Frequenz. (Beim harmonischen Oszillator wird $\omega_0' = \omega_0$.) Das Korrespondenzprinzip übt seine „zusammenschiebende" Wirkung nicht nur auf die Spektrallinien, sondern auf die ganze Dispersionskurve aus.

[2]) Den Hinweis hierauf verdanke ich Herrn Herzfeld. Man vergleiche die Münchener Dissertation von L. Wolf (im Erscheinen).

den vorliegenden Messungen nach der klassischen Formel eine Resonanzwellenlänge zwischen 500 und 400 Å, während die intensivste Absorptionslinie bei 584 Å und die übrigen zwischen 600 und 500 Å liegen [1]). Ähnlich ist es bei den anderen Edelgasen und bei Quecksilber.

Streng genommen hätte man natürlich die genannten Atome als Probleme von mehreren Freiheitsgraden zu behandeln und die obigen Formeln dementsprechend zu verallgemeinern [2]); darauf soll aber hier nicht eingegangen werden. Bei Gasen mit einfachen Absorptionsspektren dürfte die Formel (15) vorläufig ausreichen.

München, Institut f. theor. Physik, August 1924.

[1]) Th. Lyman, Science **56**, 167, 1922.

[2]) Hinweise, wie eine solche Verallgemeinerung geschehen kann, finden sich in der S. 308 zitierten Arbeit des Verfassers. Vielleicht darf man bei negativen Quantensprüngen ($k < 0$), wie sie z. B. nach Bohr in den Hauptabsorptionslinien von Zn, Cd, Hg vorkommen, Komplikationen erwarten, wie Vertauschung von normaler und anormaler Dispersion in der Nähe der Absorptionslinien. Die Dispersion dieser Dämpfe im Ultravioletten scheint bisher nicht gemessen zu sein.

Berichtigung

zu der Arbeit: R. Mecke, Zur Systematik der Bandenspektra [1]).

Die Gleichungen (18), S. 271, sind, wie folgt, zu berichtigen:

$$\left.\begin{aligned}
F_1(m) &= F_{+2}(K) = F_{+2}(J-2) &&\sim E_1 + b\,(\sqrt{K^2+o^2}-1)^2\\
F'_1(m) &= F_{-2}(K) = F_{-2}(J+2) &&\sim E'_1 + b\,(\sqrt{K^2+o^2}-1)^2\\
F_2(m) &= F_{+1}(K) = F_{+1}(J-1) &&\sim E_2 + b\,K^2\\
F'_2(m) &= F_{-1}(K) = F_{-1}(J+1) &&\sim E'_2 + b\,K^2\\
F_3(m) &= F_0(K) \;\;= F_0(J) &&\sim E_3 + b\,(\sqrt{K^2+o^2}+1)^2
\end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

Ferner heißt der Schlußsatz der Arbeit (S. 277): In der vorsichtigen Anwendung desselben hätten wir dann ein weiteres Hilfsmittel, die Träger eines Bandenspektrums zu ermitteln.

[1]) ZS. f. Phys. **28**, 261—277, 1924.

Die Messung der Absorption im ultravioletten Spektrum.

Von **G. M. Pool** in Utrecht.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 16. Oktober 1924.)

(Mitteilung aus dem Physikalischen Laboratorium der Universität Utrecht.)

Es wird eine Methode angegeben, um die Absorption im ultravioletten Gebiete quantitativ zu bestimmen, ohne das Schwarzschildsche Gesetz anzuwenden; um falsches Licht zu vermeiden, wird ein Monochromator eingeschaltet; als Abschwächer wird ein rotierender Sektor gebraucht, wobei aber kein Intermittenzeffekt auftritt. Die Methode ist auf die Chloride der Erdalkalien angewendet.

§ 1. Die quantitative Bestimmung der Absorption beruht darauf, daß man das durch irgend eine Substanz durchgelassene Licht vergleicht mit dem auffallenden, entweder ungeschwächten oder in bekanntem Verhältnis geschwächten Lichte. Dazu ist es nötig, über eine konstante Lichtquelle zu verfügen und ihre Strahlung in einem bekannten Verhältnis abschwächen zu können. Wird eine photographische Platte zur Absorptionsmessung benutzt, so muß man die Schwärzung, welche durch das durchgelassene Licht einer bestimmten Wellenlänge verursacht ist, mit Schwärzungen vergleichen, welche auf derselben Platte in derselben Belichtungszeit durch Licht von derselben Lichtquelle hervorgerufen sind, nachdem es durch geeichte Abschwächer hindurchgegangen ist. Dieser Vergleich wird durch die Konstruktion der Schwärzungskurve erleichtert, welche die Beziehung zwischen Schwärzung und Beleuchtungsintensität angibt. Durch graphische Interpolation findet man dann, welche Lichtintensität durch den absorbierenden Stoff durchgelassen ist. Diese Methode wurde in dem Physikalischen Laboratorium der Utrechter Universität durch Frl. Dr. Riwlin[1]) für die sichtbaren Strahlen angewendet.

§ 2. Für das ultraviolette Gebiet muß diese Methode nach einigen Richtungen geändert werden:

1. Die Nitralampe muß ein Quarzfenster haben, um eine genügende Menge ultravioletter Strahlen durchzulassen.

2. Falsches Licht wirkt infolge der großen Empfindlichkeit der photographischen Platte für violette und ultraviolette Strahlen sehr störend. Wir haben das falsche Licht durch einen Quarzmonochromator vermieden, der vor dem Spektrograph aufgestellt wurde.

---

[1]) Rassa Riwlin, Das Wesen der Lichtzerstreuung in flüssigen Kristallen. Utrecht, J. van Druten.

3. Im sichtbaren Gebiete wurden von Frl. Riwlin geschleierte photographische Platten zur Abschwächung des Lichtes gebraucht. Diese sind aber unbrauchbar, wenn mit ultravioletten Strahlen gearbeitet wird. Wir haben darum das Licht durch Diaphragmierung in meßbarem Verhältnis geschwächt. Dazu wurde vor eine der Linsen ein Sektor mit veränderlicher Öffnung eingeschaltet. Zur Vermeidung möglicher Unregelmäßigkeiten in Linsen und Prismen wurde dieser Sektor kontinuierlich gedreht, aber so langsam, daß Intermittenzeffekte ausgeschlossen waren.

§ 3. Die Aufstellung. Die Strahlen einer Nitralampe N mit Quarzfenster (Fig. 1) wurden durch die Quarzlinse L_1 parallel gemacht. Das

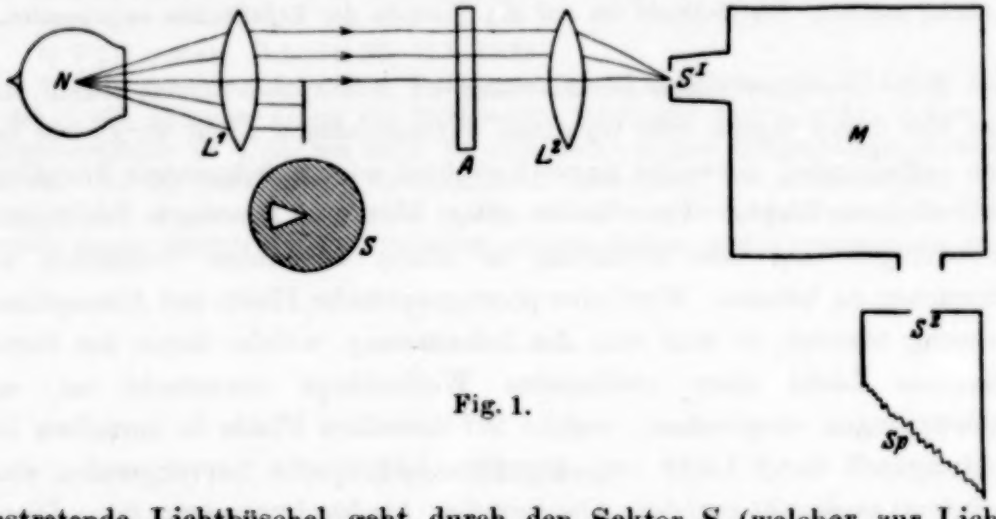


Fig. 1.

austretende Lichtbüschel geht durch den Sektor S (welcher zur Lichtschwächung dient), dann durch eine Absorptionsküvette mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, und wird durch die Linse L_2 auf den Spalt S des Quarzmonochromators vereinigt. Die Schraube des Monochromators wird auf die Wellenlänge eingestellt, für welche die Lichtstrahlen zwischen L_1 und L_2 genau parallel sind. Auf den Spalt S_2 des Quarzmonochromators fällt also Licht einer bestimmten Zusammensetzung, und für diese Strahlung wird die Absorption nach der oben beschriebenen Methode bestimmt. Will man die Absorption für andere Wellenlängen ermitteln, so muß die Einstellung von N, L_2 und M abgeändert werden.

Wenn die Linsen L_1 und L_2 für eine besimmte Wellenlänge eingestellt sind und der Sektor S gut zentriert ist, so wird das Bild der Nitralampe auf dem Spalt für diese Wellenlänge vollkommen stabil sein, und weder seine Intensität noch sein Platz werden sich ändern, wenn der Sektor rotiert. Es tritt also keine Intermittenz auf.

§ 4. Es wurde nun zuerst die Beziehung zwischen Sektoröffnung und Lichtstärke kontrolliert. Man denke sich in der Figur die photographische

Platte ersetzt durch ein rotes bzw. blaues Filter, und den Monochromator durch eine Thermosäule, verbunden mit einem Galvanometer, dessen Ausschläge registriert wurden. Es stellte sich heraus, daß die Ausschläge der Sektoröffnung proportional waren.

§ 5. Die beschriebene Methode wurde nun auf zwei Spiegelglasplatten (in der Tabelle unten angegeben durch $G_1 G_2$) angewendet. In der Tabelle findet man in Prozenten die Lichtmengen, welche durchgelassen wurden entweder durch G_1 und G_2 gesondert oder durch die Kombination $G_1 G_2$.

Ist die Durchlässigkeit von G_1 a_1 Proz., die von G_2 a_2 Proz., so muß die Kombination $\frac{a_1 a_2}{100}$ Proz. durchlassen. Der berechnete Wert wurde mit dem gemessenen Wert verglichen; die Abweichungen überschritten nicht 2 Proz.

Wellenlänge	Durchgelassen durch			
	G_1	G_2	$G_1 G_2$	
			gemessen	berechnet
380 mμ	88	86	75	75,7
365	85	83	70	70,6
352	76	74	55	56,2
340	55	55	30	30,3
334	34	33,2	11,1	11,3
330	27	27	7,2	7,3

§ 6. Um die Genauigkeit der beschriebenen Methode mit der durch andere Forscher erreichten zu vergleichen, wurde sie auf Aceton angewendet, dessen Absorption quantitativ von V. Henri[1]) bestimmt ist. Die untersuchte Flüssigkeit hatte folgende physikalische Konstanten:

Siedepunkt bei 760 mm Druck 56,4°,
n_D . . . . . bei 16° 1,3622,
S. G. . . . . bei 17° 0,7905.

Wellenlänge	ε nach Henri	beobachtet	Wellenlänge	ε nach Henri	beobachtet
3650	0,000 20	0,000 57	3150	0,800	0,740
3600	0,000 23	0,000 48	3060	2,75	1,83
3576	0,000 25	0,000 41	2936	7,45	5,10
3476	0,000 50	0,000 98	2808	12,6	15,5
3404	0,003 9	0,004 4	2682	15,3	16,2
3376	0,007 60	0,007 61	2592	11,6	13,2
3292	0,046 0	0,047 0	2492	7,05	7,8

[1]) Victor Henri, Études de Photochimie. Paris, Gauthier-Villars, 1919.

In der vorstehenden Tabelle sind die Werte Henris für den molekularen Absorptionskoeffizienten ε angegeben, wie sie durch graphische Interpolation gefunden wurden.

§ 7. Die oben beschriebene Methode wurde auf die Chloride der Erdalkalien angewendet, welche durch sorgfältige Kristallisation gereinigt waren. Es wurde gefunden:

$MgCl_2$ (3,72 g Mol./l)		$CaCl_2$ (4,62 g Mol./l)	
λ	ε	λ	ε
2926	0,0110	2926	0,0092
2840	0,0195	2894	0,0099
2804	0,0219	2804	0,0121
2755	0,0276	2753	0,0157
2700	0,0280	2700	0,0162
2654	0,0205	2644	0,0150
2606	0,0181	2606	0,0142
2590	0,0173	2590	0,0142
2542	0,0158	2576	0,0145
2447	0,0266	2482	0,0189
2372	0,0346	2400	0,0226

$SrCl_2$ (2,71 g Mol./l)		$BaCl_2$ (1,43 g Mol./l)	
λ	ε	λ	ε
2868	0,0075	2792	0,0036
2792	0,0173	2770	0,0062
2732	0,0142	2742	0,0065
2688	0,0141	2717	0,0110
2636	0,0135	2696	0,0116
2565	0,0075	2690	0,0136
2546	0,0053	2676	0,0122
2482	0,0094	2644	0,0154
2400	0,0250	2636	0,0147
		2598	0,0185
		2560	0,0191
		2550	0,0181
		2468	0,0126
		2460	0,0116
		2452	0,0104
		2400	0,0210

Beim Abschluß dieser Untersuchungen ist es mir ein Bedürfnis, Herren Prof. Dr. L. S. Ornstein und Dr. P. H. van Cittert für die Anregung und die viele Hilfe, welche sie mir immer gewährt haben, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Über die Theorie des Stoßes zwischen Atomen und elektrisch geladenen Teilchen.

Von **E. Fermi** in Rom.

(Eingegangen am 20. Oktober 1924.)

Das elektrische Feld eines geladenen Teilchens, welches an einem Atom vorbeifliegt, wird harmonisch zerlegt, und mit dem elektrischen Feld von Licht mit einer passenden Frequenzverteilung verglichen. Es wird angenommen, daß die Wahrscheinlichkeit, daß das Atom vom vorbeifliegenden Teilchen angeregt oder ionisiert wird, gleich ist der Wahrscheinlichkeit für die Anregung oder Ionisation durch die äquivalente Strahlung. Diese Annahme wird angewendet auf die Anregung durch Elektronenstoß und auf die Ionisierung und Reichweite der α-Strahlen.

1. Wenn ein Atom, das sich im Normalzustand befindet, mit Licht von geeigneter Frequenz belichtet wird, kann es angeregt werden, d. h. kann es ein Quantum absorbieren, und dadurch zu einem höheren Energieniveau gehoben werden. Ist das Quantum des anregenden Lichtes größer als die Ionisierungsarbeit des Atoms, so kann es ionisiert werden, indem es ein Elektron der äußeren oder der inneren Atomschalen verliert.

Ähnliche Erscheinungen finden bei dem Stoße zwischen Atomen und Elektronen statt. Wenn man die Atome eines Gases mit Elektronen bombardiert, tritt für kleine Geschwindigkeiten der Elektronen die Anregung der Atome, und für größere die Ionisation zuerst der äußeren, und dann der inneren Atomschalen ein.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die Analogie zwischen diesen beiden Klassen von Erscheinungen zu präzisieren und die Erscheinungen bei dem Stoße quantitativ aus der Lichtabsorption abzuleiten.

Wenn ein elektrisch geladenes Teilchen in der Nähe eines Punktes vorüberfliegt, entsteht in diesem Punkte ein veränderliches elektrisches Feld. Wenn wir nun dieses Feld durch ein Fouriersches Integral in harmonische Komponenten zerlegen, so sehen wir, daß es gleich dem Felde ist, das in dem Punkte sein würde, wenn es mit Licht von einer passenden kontinuierlichen Frequenzenverteilung belichtet würde. Denken wir jetzt, daß ein Atom sich in diesem Punkte befinde: dann liegt es ziemlich nahe, anzunehmen, daß das elektrische Feld des geladenen Teilchens an dem Atom dieselben Anregungs- und Ionisierungserscheinungen verursacht wie das elektrische Feld des äquivalenten Lichtes. Wenn wir den Absorptionskoeffizienten des Atoms für das Licht als Funktion der Frequenz kennen, können wir die Wahrscheinlichkeit

berechnen, daß ein elektrisch geladenes Teilchen, das mit gegebener Geschwindigkeit in einer gegebenen Entfernung von einem Atom vorbeifliegt, es ionisiere. Schon jetzt muß man aber eine Einschränkung zu dieser Korrespondenz zwischen dem elektrischen Felde des Lichtes und dem des Teilchens einführen. Man weiß ja, daß ein Körper mit der Geschwindigkeit v durch Stoß nur Erscheinungen verursachen kann, für die eine Energie kleiner als seine kinetische Energie nötig ist. Dagegen findet man, daß in der harmonischen Zerlegung seines elektrischen Feldes alle Frequenzen, einschließlich der höchsten, vorkommen. Man ist daher anzunehmen genötigt, daß alle Frequenzen, deren Quantum größer als die kinetische Energie des Teilchens ist, keine Wirkung haben können, da die nötige Energie fehlt, um ein ganzes Quantum zu liefern.

Wir haben unsere Hypothese auf drei Erscheinungen angewendet, die eine experimentelle Bestätigung derselben ermöglichen, nämlich:

a) Die Anregung der Quecksilberlinie 2537 Å. Die optische Absorption dieser Linie ist quantitativ genügend bekannt; es gibt außerdem Versuche, aus denen man die Größenordnung der Wahrscheinlichkeit entnehmen kann, daß Quecksilberatome durch Stoß von langsamen Elektronen angeregt werden. Unsere Theorie gibt für diese Wahrscheinlichkeit einen etwas zu großen Wert, doch von der richtigen Größenordnung; natürlich schließt aber die Unbestimmtheit der experimentellen Ergebnisse eine strenge Prüfung der Theorie aus.

b) Die Zahl der pro Zentimeterweg von den α-Teilchen des RaC erzeugten Ionenpaare. Wir haben diese Anwendung für das Helium durchgeführt, da man für dieses Gas mit genügender Annäherung den Absorptionskoeffizient als Funktion der Frequenz kennt, weil das Helium monoatomisch ist, und sein Atom nur aus dem K-Elektronenringe besteht. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ist befriedigend. Die früheren Theorien der Stoßionisierung[1]) können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Wenn ein elektrisch geladenes Teilchen in der Nähe eines Atoms vorbeifliegt, werden seine Elektronen von ihm angezogen, so daß ihnen eine gewisse kinetische Energie übertragen wird, die mit der Annahme berechnet wird, daß die Elektronen im Innern des Atoms frei sind. Man nimmt weiter an, daß ein Elektron vom Atom abgerissen wird, sobald diese Energie seine Ionisierungsarbeit übertrifft.

c) Die Reichweite der α-Teilchen des RaC im Helium. Als Mechanismus der Bremsung der α-Teilchen haben wir den folgenden angenommen:

[1]) J. J. Thomson, Phil. Mag. **23**, 449, 1912; N. Bohr, ebenda **30**, 581, 1915; S. Rosseland, ebenda **45**, 65, 1923.

Wenn das α-Teilchen durch das Helium fliegt, entsteht um es herum ein veränderliches elektrisches Feld, dessen Energie von den benachbarten Atomen absorbiert wird, als ob es das elektrische Feld einer Lichtwelle wäre. Die auf diese Weise absorbierte Energie wird natürlich auf Kosten der Energie des Teilchens geliefert, das dadurch gebremst wird. Auch für diesen Fall ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ganz befriedigend. Die Bremsung der α-Strahlen durch die Materie ist früher theoretisch von Thomson und Bohr[1]) studiert worden. Nach Bohr sind die Elektronen im Atom von quasi-elastischen Kräften gebunden und werden von dem Teilchen angezogen und in Bewegung gesetzt; die Energie des Teilchens wird dabei natürlich um den Betrag der auf die Elektronen übertragenen Energie vermindert. Bohr findet eine gute Übereinstimmung mit der Erfahrung, indem er für die Frequenz der Bindung je nach dem Fall Werte der Größenordnung der optischen oder der Röntgenfrequenzen annimmt.

Im zweiten Paragraphen dieser Arbeit werden einige Formeln für die Berechnung des dem elektrischen Felde des geladenen Teilchens äquivalenten Lichtfeldes entwickelt, im dritten, vierten und fünften werden dann die Anwendungen a), b) und c) dargestellt.

2. Wir wollen zuerst die spektrale Energieverteilung berechnen, die dem von einem Teilchen mit der Ladung ε in einem Punkte P erzeugten Felde äquivalent ist. Sei v die Geschwindigkeit des Teilchens und b die kleinste Entfernung zwischen dem Teilchen und dem Punkte P. Die Komponenten der elektrischen Kraft, parallel und senkrecht zu der Geschwindigkeit des Teilchens, sind

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= \frac{\varepsilon v \Theta}{(b^2 + v^2\Theta^2)^{3/2}}, \\ E_2 &= \frac{\varepsilon b}{(b^2 + v^2\Theta^2)^{3/2}}, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

wo Θ die seit dem Augenblick der kleinsten Entfernung verflossene Zeit bedeutet. Ist nun T eine Zeit, die wir nachher ins Unendliche wachsen lassen werden, so können wir E_1 und E_2 in Fourierscher Reihe, für $-\frac{T}{2} < \Theta < \frac{T}{2}$, entwickeln. Wir finden

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= \Sigma a_n \sin \frac{2\pi n}{T}\Theta, \\ E_2 &= \Sigma b_n \cos \frac{2\pi n}{T}\Theta, \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

[1]) N. Bohr, Phil. Mag. **25**, 10. 1913; **30**, 581. 1915.

wo

$$\left.\begin{aligned} a_n &= \frac{2\varepsilon v}{T}\int_{-T/2}^{T/2}\frac{\Theta \sin\frac{2\pi n\Theta}{T}\,d\Theta}{(b^2+v^2\Theta^2)^{3/2}}, \\ b_n &= \frac{2\varepsilon b}{T}\int_{-T/2}^{T/2}\frac{\cos\frac{2\pi n\Theta}{T}\,d\Theta}{(b^2+v^2\Theta^2)^{3/2}} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Das elektrische Feld $a_n \sin(2\pi n\Theta/T)$ ist nun gleich dem elektrischen Felde einer Lichtwelle der Intensität $\frac{c}{4\pi}\frac{a_n^2}{2}$ und der Frequenz $\nu = n/T$. Sei nun $J(\nu)d\nu$ die mit der Wirkungsdauer T multiplizierte gesamte Lichtintensität des Frequenzenintervalls $d\nu$; wir finden

$$J(\nu)d\nu = \lim_{T=\infty}\frac{cT}{4\pi}\frac{a_n^2+b_n^2}{2}T\,d\nu = \frac{c\varepsilon^2}{2\pi}\left\{ b^2\left(\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\cos 2\pi\nu\Theta\,d\Theta}{(b^2+v^2\Theta^2)^{3/2}}\right)^2 + v^2\left(\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\Theta\sin 2\pi\nu\Theta\,d\Theta}{(b^2+v^2\Theta^2)^{3/2}}\right)^2\right\} d\nu.$$

Die in diesem Ausdruck vorkommenden Integrale können mit den modifizierten Besselschen[1]) Funktionen zweiter Art, nullter und erster Ordnung ausgedrückt werden. Man hat in der Tat

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\cos\omega x\,dx}{(1+x^2)^{3/2}} = 2\omega K_1(\omega),$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{x\sin\omega x\,dx}{(1+x^2)^{3/2}} = -2\omega K_0(\omega).$$

Durch diese Formeln finden wir sofort:

$$J(\nu) = \frac{8\pi c\varepsilon^2\nu^2}{v^4}\left\{ K_0^2\left(\frac{2\pi\nu b}{v}\right) + K_1^2\left(\frac{2\pi\nu b}{v}\right)\right\}, \tag{4}$$

setzen wir zur Abkürzung

$$B(\omega) = K_0^2(\omega) + K_1^2(\omega),$$

so finden wir

$$J(\nu) = \frac{8\pi c\varepsilon^2\nu^2}{v^4}B\left(\frac{2\pi\nu b}{v}\right). \tag{5}$$

[1]) Siehe z. B. Gray, Mathews and Macrobert-Bessel Functions, London 1922, wo man auch numerische Tabellen dieser Funktionen finden kann. Über die Fouriersche Entwicklung dieser Kräfte siehe auch Bohr, l. c.

Da aber alle Frequenzen, deren Quantum größer ist als die kinetische Energie des Teilchens, nach unserer Annahme keine Wirkung haben können, finden wir, daß das Vorüberfliegen des Teilchens folgender spektralen Verteilung äquivalent ist:

$$J(\nu) = \begin{cases} \dfrac{8\pi c \varepsilon^2 \nu^2}{v^4} B\left(\dfrac{2\pi\nu b}{v}\right) & \text{für} \quad h\nu \leq \frac{1}{2} m v^2, \\ 0 & \text{für} \quad h\nu > \frac{1}{2} m v^2. \end{cases} \tag{6}$$

3. Wir wollen jetzt an einem einfachen Beispiel die Anwendung der allgemeinen Methode erläutern. Wir werden nämlich die Anregung des Resonanzlichtes durch Stoß studieren. Betrachten wir z. B. ein Quecksilberatom, und sei $\alpha(\nu)$ sein Absorptionskoeffizient für die Frequenz ν. Das bedeutet, daß das Atom, wenn es von der Lichtintensität $J(\nu)d\nu$ getroffen wird, im Mittel die Energie $J(\nu)\alpha(\nu)d\nu$ absorbiert, d. h. daß die Wahrscheinlichkeit der Absorption eines Quantums $h\nu$ ist:

$$\frac{J(\nu)\alpha(\nu)d\nu}{h\nu}. \tag{7}$$

Da nun der Absorption eines Quantums der Absorptionslinie die Anregung des Atoms zum Energieniveau $2p$ entspricht, finden wir, daß (7) die Anregungswahrscheinlichkeit darstellen würde, falls nur die Frequenzen des Intervalls $d\nu$ wirken könnten. Sei nun $\Pi(b)$ die Anregungswahrscheinlichkeit des Zustandes $2p$, wenn das Teilchen in der Entfernung b vorüberfliegt; man erkennt sofort[1]), daß

$$\Pi(b) = 1 - e^{-\int \frac{J(\nu)\alpha(\nu)d\nu}{h\nu}} \tag{8}$$

Da nun für den Fall der Resonanz $\alpha(\nu)$ nur in einem ganz schmalen Bereiche um die Resonanzfrequenz ν_0 von Null verschieden ist, können wir schreiben:

$$\int \frac{J(\nu)\alpha(\nu)d\nu}{h\nu} = \frac{J(\nu_0)\alpha}{h\nu_0},$$

---

[1]) In der Tat ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Atom kein Quantum absorbiert,

$$1 - \Pi(b) = \Pi\left(1 - \frac{J(\nu)\alpha(\nu)d\nu}{h\nu}\right),$$

wo das Produkt über sämtliche unendlich kleine Frequenzintervalle $d\nu$ erstreckt werden muß. Wenn wir dann die Logarithmen der beiden Glieder nehmen, finden wir, im Limes:

$$\log[1 - \Pi(b)] = \Sigma \log\left(1 - \frac{J(\nu)\alpha(\nu)d\nu}{h\nu}\right) = -\int \frac{J(\nu)\alpha(\nu)d\nu}{h\nu},$$

woraus die Formel (8).

wo gesetzt worden ist

$$\alpha = \int \alpha(\nu) d\nu .$$

Formel (8) wird also in unserem Falle

$$\Pi(b) = 1 - e^{-\frac{\alpha}{h\nu_0} J(\nu_0)} . \qquad (8^*)$$

Hieraus kann man den äquivalenten Radius ρ des Atoms für die Anregung des Resonanzlichtes berechnen, d. h. den Radius, den das Atom unter der Annahme haben würde, daß jeder Stoß die Ionisation hervorriefe. Dieser Radius ist offenbar gegeben durch

$$\pi \rho^2 = 2\pi \int b\, db\, \Pi(b).$$

Daher finden[1]) wir, unter Berücksichtigung von (6), daß für $\frac{1}{2} m v^2 > h\nu_0$

$$\rho^2 = 2 \int_0^\infty \left\{ 1 - e^{-\frac{8\pi\varepsilon^2 c \alpha \nu_0}{h v^4} B\left(\frac{2\pi\nu_0 b}{v}\right)} \right\} b\, db$$

$$= \frac{v^2}{2\pi^2 \nu_0^2} \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{8\pi\varepsilon^2 c \alpha \nu_0}{h v^4} B(x)} \right) x\, dx. \qquad (9)$$

Das Integral kann angenähert berechnet werden[2]), und wir finden:

$$\rho^2 = \frac{2\varepsilon^2 c \alpha}{\pi h \nu_0 v^2} \left(0{,}54 - \log \frac{8\pi\varepsilon^2 c \alpha \nu_0}{h v^4} \right). \qquad (9^*)$$

---

[1]) Tatsächlich wird ein Elektron, das mit kleiner Geschwindigkeit in der Nähe eines Atoms vorbeifliegt, vom elektrischen Felde des Atoms beträchtlich von seiner Bahn abgelenkt. Da wir aber nur die Größenordnung der Erscheinung brauchen, wenden wir trotzdem Formel (6) an.

[2]) Um einen angenäherten Ausdruck von

$$J(\alpha) = \int_0^\infty [1 - e^{-\alpha B(x)}]\, x\, dx$$

für $\alpha \ll 1$ zu bekommen, beachten wir, daß man für $x < 0{,}4$ mit genügender Annäherung hat: $B(x) = \frac{1}{x^2}$; für $\alpha \ll 1$ und $x > 0{,}4$ kann man weiter setzen:

$$1 - e^{-\alpha B(x)} = \alpha B(x).$$

Daher können wir schreiben

$$J(\alpha) = \int_0^{0{,}4} \left(1 - e^{-\frac{\alpha}{x^2}} \right) x\, dx + \alpha \int_{0{,}4}^\infty B(x)\, x\, dx.$$

Für das zweite Integral finden wir durch numerische Berechnung den Wert $0{,}973\,\alpha$. Das erste kann mit Benutzung der asymptotischen Ausdrücke des Integrallogarithmus leicht berechnet werden, und man findet dafür den Wert $-\frac{\alpha}{2} \log \alpha - 0{,}705\,\alpha$. Daher erhält man endlich:

$$J(\alpha) = \left(0{,}268 - \frac{1}{2} \log \alpha \right) \alpha .$$

Experimentell wurde die Anregung der Resonanzlinie 2537 des Hg durch Elektronenstoß von Frl. Sponer[1]) untersucht. Leider gibt aber diese Arbeit nur die Größenordnung der Anregungswahrscheinlichkeit. Frl. Sponer findet nämlich, daß, wenn Elektronen mit einer Geschwindigkeit nicht viel größer als 4,9 Volt gegen Hg-Atome stoßen, nur einige Prozente Wahrscheinlichkeit vorhanden sind, daß die Atome angeregt werden. Um den Wert von ϱ durch (9*) zu berechnen, nehmen wir für v den dem Potential von 8 Volt entsprechenden Wert. Den Wert von α können wir einer Arbeit von Füchtbauer[2]) entnehmen. Füchtbauer findet, daß, wenn ein Quecksilberatom von Licht mit der Energieverteilung $J(\nu)$ getroffen wird, die Wahrscheinlichkeit der Absorption eines Quantums der Resonanzfrequenz $PJ(\nu_0)$ beträgt, wo $P = 8 \cdot 10^7$. Nun hat man offenbar $\alpha = Ph\nu$ und daher $\alpha = 6 \cdot 10^{-4}$. (9*) gibt uns jetzt

$$\varrho = 0{,}8 \cdot 10^{-8}.$$

Dieser Wert ist gewiß etwas größer als der von Frl. Sponer gefundene. Nähme man auch an, daß die Ausbeute an unelastischen Stößen 9 Proz. wäre, würde man doch immer für ϱ den Wert $0{,}4 \cdot 10^{-8}$ bekommen, d. h. ungefähr die Hälfte des von uns erhaltenen Wertes. Man kann sich aber leicht diese Abweichung erklären. Wenn Elektronen mit der Geschwindigkeit von einigen Volt in der Entfernung der Größenordnung von 10^{-8} cm an einem Elektron vorbeifliegen, werden sie bereits sehr stark von ihm abgestoßen. Da wir in der Berechnung von ϱ diese Ablenkung vernachlässigt haben, konnte man vorhersehen, daß ϱ zu groß herauskommen würde. Da aber die Unsicherheit der Messungen immerhin eine strenge Bestätigung der Theorie für diesen Fall ausschließt, scheint uns eine angenähertere, und gewiß sehr komplizierte, Berechnung von ϱ überflüssig zu sein, da wir bereits mit unseren vereinfachenden Annahmen die richtige Größenordnung von ϱ bekommen haben.

Die Erscheinungen der Stoßionisation können in ganz ähnlicher Weise erklärt werden. Man weiß, daß bei allen Atomen, jenseits der Grenze der Hauptserie, ein kontinuierliches Spektrum sowohl in der Absorption wie in der Emission vorkommt, das dem Übergange des Leuchtelektrons vom Normalzustand zu einem Zustande entspricht, wo es vom Atom getrennt ist und dazu noch eine gewisse kinetische Energie besitzt. Dieses Spektrum besteht aus einer breiten Bande mit einer

[1]) Hertha Sponer, ZS. f. Phys. **7**, 185, 1921.

[2]) Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 322, 1920; Füchtbauer und Joos, ebenda S. 694.

scharfen Kante nach Rot hin, an der Grenze der Hauptserie, und langsam nach den kurzen Wellenlängen abklingend. Ist nun die Geschwindigkeit des stoßenden Elektrons so, daß die Frequenz $mv^2/2h$ jenseits dieser Absorptionsbande fällt, so können wir (9*) auch zur Berechnung des äquivalenten Radius des Atoms für die Ionisierung anwenden; fällt dagegen die Grenzfrequenz $mv^2/2h$ ins Innere der Absorptionsbande, so wird der Radius kleiner sein als nach (9*) und verschwinden, sobald $mv^2/2h$ gleich der Grenze der Hauptserie wird. Qualitativ ist ein solches Verhalten von ϱ als Funktion von v durch die Erfahrung bestätigt [1]). Leider scheint es unmöglich, die Erscheinung quantitativ zu verfolgen, da man praktisch nichts über die Intensität des Absorptionsspektrums weiß.

4. Günstiger liegen die Verhältnisse bei der Berechnung der von den α-Strahlen hervorgerufenen Ionisierung. In diesem Falle werden die sehr trägen α-Teilchen nur unbedeutend vom atomaren Felde abgelenkt. Die Ergebnisse über die Absorption in dem Gebiete der Röntgenstrahlen können weiter durch folgende Formel zusammengefaßt werden [2]):

$$\alpha(\nu) = \frac{KZ^4}{\nu^3} + D, \tag{10}$$

wo $\alpha(\nu)$ den atomaren Absorptionskoeffizienten darstellt; Z bedeutet die Atomnummer, D den von der Zerstreuung herrührenden Betrag der Absorption und K einen Koeffizienten, der an den Grenzen der Röntgenserien Unstetigkeiten aufweist: für Werte von ν größer als die Grenze ν_0 der K-Serie hat man $K = 0{,}6 \cdot 10^{30}$, und für $\nu < \nu_0$ $K = 0{,}1 \cdot 10^{30}$. Hieraus können wir entnehmen, daß der von der Ionisierung des K-Ringes herrührende Betrag der Absorption ist:

$$\alpha(\nu) = \begin{cases} 0 & \text{für } \nu < \nu_0, \\ \dfrac{HZ^4}{\nu^3} & \text{für } \nu > \nu_0. \end{cases} \tag{11}$$

Der Koeffizient H stellt natürlich die Unstetigkeit des Koeffizienten K beim Überschreiten der K-Grenze dar, man hat also

$$H = 0{,}5 \cdot 10^{30}.$$

Die Wahrscheinlichkeit $\Pi(b)$, daß das Vorüberfliegen eines α-Teilchens in der Entfernung b den K-Ring eines Atoms ionisiere, kann wieder durch (8) berechnet werden. Da nun die Masse des α-Teilchens

[1]) Nettleton, Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 140, 1924.
[2]) Siehe z. B. H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, 836, 1923.

sehr groß ist, können wir die Grenzfrequenz $mv^2/2h$ durch ∞ ersetzen. Wir finden damit

$$\Pi(b) = 1 - e^{-\frac{8\pi e^2 HZ^4}{h v^4}\int_{\nu_0}^{\infty}\frac{d\nu}{\nu^2} B\left(\frac{2\pi\nu b}{v}\right)}. \tag{12}$$

Den Radius können wir wieder nach der Formel berechnen:

$$\varrho^2 = 2\int_0^{\infty} b\,db\,\Pi(b).$$

Wir finden also

$$\varrho^2 = 2\int_0^{\infty} b\,db\left\{1 - e^{-\frac{8\pi e^2 HZ^4}{h v^4}\int_{\nu_0}^{\infty}\frac{d\nu}{\nu^2} B\left(\frac{2\pi\nu b}{v}\right)}\right\}$$

$$= \frac{v^2}{2\pi^2\nu_0^2}\int_0^{\infty}\xi\,d\xi\left\{1 - e^{-\alpha\xi\int_{\xi}^{\infty}\frac{dx}{x^2}B(x)}\right\}, \tag{13}$$

wo zur Abkürzung gesetzt worden ist:

$$\alpha = \frac{8\pi e\varepsilon^2 HZ^4}{h\nu_0 v^4}. \tag{14}$$

Die Integrale in (13) können für $\alpha \ll 1$ näherungsweise berechnet[1]) werden und man findet

$$\varrho^2 = \frac{v^2}{2\pi^2\nu_0^2}\,\alpha\left(0{,}45 - \frac{1}{6}\log\alpha\right). \tag{13*}$$

---

[1]) Man muß berechnen:

$$J = \int_0^{\infty}\xi\,d\xi\left\{1 - e^{-\alpha\xi\int_{\xi}^{\infty}\frac{dx}{x^2}B(x)}\right\}.$$

Wenn $\alpha < 0{,}1$, kann man J in ein Integral von 0 bis 0,4 und ein anderes von 0,4 bis ∞ zerlegen. Das erste kann berechnet werden, indem man für $\xi < 0.4$ mit genügender Annäherung

$$\int_{\xi}^{\infty}\frac{dx}{x^2}B(x) = \frac{1}{3\xi^3} - 0{,}64$$

ansetzt und dann die asymptotischen Ausdrücke für den Integrallogarithmus anwendet. Das zweite Integral kann näherungsweise geschrieben werden:

$$\alpha\int_{0{,}4}^{\infty}\xi^2\,d\xi\int_{\xi}^{\infty}\frac{dx}{x^2}B(x).$$

Der Koeffizient von α, numerisch berechnet, ist 0,28. Wir finden dadurch:

$$J = \alpha\left(0{,}45 - \frac{1}{6}\log\alpha\right).$$

Wir wollen diese Formel zur Berechnung der Ionisierung des Heliums durch die α-Strahlen des RaC anwenden. Da das Helium nur den K-Elektronenring besitzt und dieser abgeschlossen ist, versuchen wir, ob wir noch (13*) anwenden und $H = 0{,}5 \cdot 10^{30}$ annehmen können. Entsprechend der Ionisierungsspannung von 24,5 Volt nehmen wir weiter $\nu_0 = 6{,}0 \cdot 10^{15}$; für die α-Strahlen des RaC haben wir $v = 1{,}98 \cdot 10^9$. Wir finden also $\alpha = 0{,}0091$. Damit erhalten wir:

$$\varrho^2 = 0{,}56 \cdot 10^{-16}, \qquad \varrho = 0{,}75 \cdot 10^{-8}.$$

Die Zahl der pro Zentimeterweg von dem Teilchen erzeugten Ionenpaare ist natürlich $\pi \varrho^2 n$, wo $n = 2{,}6 \cdot 10^{19}$ die Zahl der Atome pro Kubikzentimeter bei 15° darstellt.

Diese Zahl ist daher = 4800.

Experimentell findet man 4600.

Die Übereinstimmung zwischen diesen beiden Zahlen wäre außerordentlich befriedigend. Man kann ja sagen, daß sie etwas genauer ist als man erwarten würde. Tatsächlich würde die große Unsicherheit, hauptsächlich im Koeffizienten H, eine Divergenz um 30 Proz. und vielleicht noch etwas mehr leicht erklären [1]).

5. Eine weitere experimentelle Bestätigung unserer Theorie kann man in der Theorie der Bremsung der α-Teilchen durch die Materie finden. Auch diese Anwendung machen wir für das Helium, da man für seine Absorption, wie gezeigt wurde, einen vernünftigen Ansatz machen kann.

Zuerst wollen wir den Energieverlust berechnen, den ein α-Teilchen beim Vorbeifliegen in der Entfernung b von einem Atom erfährt. Sei wieder $\Pi(b)$ die Wahrscheinlichkeit, daß der Vorbeigang des Teilchens in der Entfernung b die Ionisation verursacht, und $P(b, \nu)\, d\nu$ die Wahrscheinlichkeit der Ionisation, wenn nur die Frequenzen des Intervalls $d\nu$ anwesend wären. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Ionisierung durch Absorption eines Quantums des Frequenzintervalls $d\nu$ geschehe, ist dann

$$\Pi(b) \frac{P(b, \nu)\, d\nu}{\int_0^\infty P(b, \nu)\, d\nu}.$$

[1]) Anm. b. d. Korr. Man muß auch bedenken, daß das theoretische und das experimentelle Ergebnis eigentlich nicht direkt miteinander vergleichbar sind, da bei dem ersten die sekundäre Ionisation nicht berücksichtigt wurde. Die letzte könnte auch viele Prozente der totalen Ionisation betragen. Jedenfalls konnte man aber bei der starken Extrapolation von H keine bessere Übereinstimmung erwarten.

Dieser Ionisierung entspricht der Energieverbrauch $h\nu$. Der mittlere Energieverlust des Teilchens ist daher

$$H(b)\frac{\int_0^\infty P(b,\nu)\,h\nu\,d\nu}{\int_0^\infty P(b,\nu)\,d\nu}.$$

Wenn n die Zahl der Atome pro Volumeneinheit bedeutet, fliegt das α-Teilchen während des Weges dx in der Entfernung zwischen b und $b+db$ von $2\pi b\,db\,n$ Atomen vorbei. Wenn T seine kinetische Energie bedeutet, finden wir also:

$$\frac{dT}{dx} = -2\pi n\int_0^\infty b\,db\,H(b)\frac{\int_0^\infty P(b,\nu)\,h\nu\,d\nu}{\int_0^\infty P(b,\nu)\,d\nu}. \tag{15}$$

Nun hat man

$$P(b,\nu) = \frac{\alpha(\nu)J(\nu)}{h\nu} = \begin{cases} \dfrac{8\pi c\varepsilon^2 HZ^4}{h\nu^4}\dfrac{1}{\nu^2}B\left(\dfrac{2\pi\nu b}{v}\right) & \text{für } \nu > \nu_0, \\ 0 & \text{für } \nu < \nu_0. \end{cases}$$

$$H(b) = 1 - e^{-\int_0^\infty P(b,\nu)\,d\nu}$$

Formel (15) wird jetzt leicht, mit Hinzunahme von (14),

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{4c\varepsilon^2 HZ^4 n}{\nu_0^2 v^2}\int_0^\infty \xi\,d\xi\left\{1 - e^{-\alpha\xi\int_\xi^\infty \frac{dx}{x^2}B(x)}\right\}\frac{\int_\xi^\infty \frac{dx}{x}B(x)}{\alpha\xi\int_\xi^\infty \frac{dx}{x^2}B(x)}. \tag{16}$$

Ist α sehr klein, so kann man diesen Ausdruck näherungsweise berechnen [1]), und man findet

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{c\varepsilon^2 HZ^4 n}{\nu^2 v^2}\left(0{,}96 + \log\frac{h\nu_0 v^4}{8\pi c\varepsilon^2 HZ^4}\right); \tag{17}$$

[1]) Um dieses Integral zu berechnen, muß man für $\xi < 0{,}4$ die angenäherten Ausdrücke benutzen:

$$\int_\xi^\infty \frac{dx}{x^2}B(x) = \frac{1}{3\xi^3} - 0{,}64, \qquad \int_\xi^\infty \frac{dx}{x}B(x) = \frac{1}{2\xi^2} - 0{,}64.$$

da nun $T = \frac{1}{2} m v^2$, finden wir endlich

$$\frac{dv}{dx} = -\frac{e\varepsilon^2 HZ^4 n}{m v_0^2 v^3}\left(0{,}96 + \log\frac{h v_0 v^4}{8\pi e \varepsilon^3 HZ^4}\right). \qquad (17^*)$$

Hieraus können wir leicht eine Formel ableiten, die uns den von den α-Teilchen zurückgelegten Weg angibt, während ihre Geschwindigkeit vom Anfangswerte v_0 zum Endwerte v herabsinkt. Man findet nämlich:

$$x = \frac{m v_0^2}{e\varepsilon^2 HZ^4 n}\int_v^{v_0}\frac{v^3 dv}{0{,}96 + \log\frac{h v_0 v^4}{8\pi e\varepsilon^3 HZ^4}} = 2{,}4\,\frac{m v_0}{nh}\int_{\frac{0{,}104 h v_0 v^4}{e\varepsilon^2 HZ^4}}^{\frac{0{,}104 h v_0 v_0^4}{e\varepsilon^2 HZ^4}}\frac{du}{\log u}. \qquad (18)$$

Natürlich ist diese Formel nur gültig, wenn beide Grenzen des Integrals groß gegen eins sind, da sonst auch Formel (17*), aus der (18) abgeleitet worden ist, nicht mehr anwendbar ist, und man würde (16) auch für große Werte von α berechnen müssen. Trotzdem können wir mit (18) den von den α-Strahlen des Ra C durch Helium zurückgelegten Weg berechnen, während ihre Geschwindigkeit auf die Hälfte des Anfangswertes herabsinkt. Setzen wir in (18)

$$m = 6{,}6 \cdot 10^{-24}, \quad v_0 = 6{,}0 \cdot 10^{15}, \quad n = 2{,}6 \cdot 10^{19},$$

$$\varepsilon = 2 \cdot 4{,}77 \cdot 10^{-10} = 9{,}54 \cdot 10^{-10}, \quad v_0 = 1.98 \cdot 10^9, \quad v = 0{,}99 \cdot 10^9,$$

so finden wir

$$x = 0{,}56\int_{18}^{288}\frac{du}{\log u} = 32.$$

Weiter muß man das Integral zerlegen in einen Teil von 0 bis 0,4, der leicht mit den asymptotischen Ausdrücken des Integrallogarithmus ausgedrückt werden kann. Um den zweiten Teil von 0,4 bis ∞ zu berechnen, braucht man nur zu bemerken, daß man für $\xi > 0{,}4$ und sehr kleines α setzen kann

$$1 - e^{-\alpha\xi\int_\xi^\infty \frac{du}{u^2}B(u)} = \alpha\xi\int_\xi^\infty \frac{du}{u^2}B(u).$$

Es genügt jetzt, numerisch zu berechnen:

$$\int_{0{,}4}^\infty \xi\, d\xi \int_\xi^\infty \frac{dx}{x} B(x) = 0{,}35;$$

endlich finden wir, daß der Wert des gesuchten Integrals ist: $0{,}24 - \frac{1}{4}\log\alpha$ woraus man durch Anwendung von (15) sofort (17) bekommt.

Nun ist bekanntlich die Reichweite der α-Strahlen von der Geschwindigkeit $v_0/2$ gleich $\frac{1}{8}$ der Reichweite[1]) der α-Strahlen von der Geschwindigkeit v_0. Daher ist die Reichweite im Helium

$$32 + 5 = 37 \text{ cm}.$$

Experimentell findet man, in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Werte, eine Reichweite von 33 cm.

---

[1]) Anm. b. d. Korr. Auch die Berechnung der Bremsung nach Formel (16) für kleine Werte von v (α groß) ergibt, daß die Reichweite der α-Strahlen mit der Geschwindigkeit $\frac{v_0}{2} = 0{,}99 \cdot 10^9$ ungefähr 5 cm beträgt.

Über ein Lichtfilter für die Quecksilberlinie 2537.

Von **Otto Oldenberg** in Göttingen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 10. Oktober 1924.)

Ein kurzer Quarzkolben mit Chlordampf von hohem Druck ist ein brauchbares Lichtfilter, das aus dem Spektrum des Quecksilberlichtbogens den Bereich oberhalb 2537 Å.-E. bis zur längsten photographisch wirksamen Wellenlänge der Lampe 4358 absorbiert, das jedoch für die Linie 2537 gut durchlässig ist. Die Ausführung des Filters wird beschrieben.

Aufgabe. Manche Untersuchungen der Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes fanden eine Schranke durch das unvermeidliche, diffus zerstreute Licht des erregenden Quecksilberlichtbogens. Dies „falsche Licht" überstrahlte die zu untersuchende, schwache Strahlung und machte dadurch langfristige Belichtungen unmöglich. Während die Resonanzstrahlung nur von dem schmalen Kern der Linie 2537 des Quecksilberlichtbogens angeregt wird, sind am falschen Licht die zahlreichen und lichtstarken anderen Linien des Bogens voll beteiligt. Deshalb kann dieser Schwierigkeit ein Filter abhelfen, das allein einen möglichst engen Bereich um 2537 durchläßt. Eine weitere Anwendung eines solchen Filters könnte in der Photochemie sowie in der Ultraviolett-Mikroskopie liegen. Für deren Quarzoptik bietet wohl der Quecksilberlichtbogen mit seiner intensiven Linie 2537, verbunden mit einem solchen Filter, die erforderliche starke, kurzwellige, annähernd einfarbige Lichtquelle.

Eine einfache Lösung der Aufgabe läßt sich einer photochemischen Untersuchung von Coehn und Stuckardt[1]) entnehmen. Chlor in langer Schicht zeigt dort volle Durchlässigkeit zwar für 2537, jedoch für längere Wellen, dicht daneben einsetzend, intensive Absorption. Die Aufnahme reicht nur bis herauf zu λ 3663 Å.-E. Daß Chlor auch noch für längere Wellen absorbiert, entnehmen wir der Angabe aus Kaysers Handbuch[2]). Ein ähnliches Filter für Ultraviolett stellte N. v. Peskoff[3]) her, wenn

[1]) A. Coehn und K. Stuckardt, ZS. f. phys. Chem. **91**, 722, 1916. Eingehend ist das Absorptionsspektrum des Chlors von E. R. Laird, Astrophys. Journ. **14**, 85, 1901, untersucht. Zahlreiche andere Lichtfilter sind zusammengestellt bei R. W. Wood, Physical Optics, New York 1923, S. 16. Da die Verwendung des Chlors als Filter nicht bekannt zu sein scheint, zum mindesten nicht üblich ist, so sei sie hier mitgeteilt.

[2]) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie III, S. 322.

[3]) N. v. Peskoff, ZS. f. wiss. Photogr. **18**, 235, 1919.

auch ohne besondere Anpassung an das Spektrum des Quecksilberlichtbogens mit seiner intensiven Linie 2537. Er fand, daß eine Mischung von Chlordampf und Bromdampf ein scharfes Maximum der Durchlässigkeit zwischen 2400 und 2500 besitzt. Nach seinen Absorptionsaufnahmen scheint sein Filter bei 2537 schon merklich zu absorbieren. Die Aufnahmen von Coehn und Stuckardt beweisen, daß der Bromdampf hieran schuld ist.

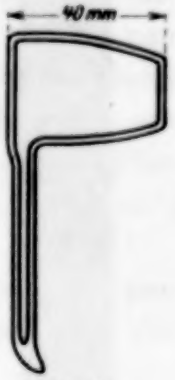


Fig. 1.

Ausführung. Während vermutlich Peskoff mit langen Rohren arbeitete — eine Angabe darüber enthält seine Arbeit nicht —, ist für die praktische Anwendung geringe Länge des Filters wünschenswert, die seine Einfügung in jede Versuchsanordnung auch bei großer Apertur gestattet. Dementsprechend muß es mit Chlor von hohem Druck gefüllt werden. Hiervon ist zugleich der Vorteil zu erwarten, daß etwa vorhandene Linienabsorption durch Druckverbreiterung zu kontinuierlicher Absorption umgewandelt wird.

Als Gefäß dient ein kleiner, dickwandiger Quarzkolben (Fig. 1). Seine beiden Stirnflächen sind Planplatten. Mit seiner konischen Form ist er einem stark konvergierenden Strahlengang möglichst knapp angepaßt. Hierauf ist Rücksicht genommen, weil der hohe Innendruck möglichst kleine Abmessungen wünschenswert macht [1]). Der Kolben ist von W. C. Heraeus, Hanau, sehr gut ausgeführt. Das Chlor wurde aus Braunstein und Salzsäure dargestellt und im Wasserstrahlvakuum in den Kolben destilliert [2]). Dann wurde die zum Kolben führende Quarzkapillare mit dem Knallgasgebläse dickwandig abgeschmolzen, da etwas flüssiges Chlor als Bodenkörper anwesend ist, stellt sich entsprechend

---

[1]) Bei dem verwendeten Kolben waren die Platten nicht vollständig plan; dadurch traten unter Umständen Lichtverluste ein. Einen anderen dickwandigen Quarzkolben mit sehr guter Planplatte, der bis zu 20 Atm. Innendruck belastet wurde, stellte Heraeus für einen anderen Zweck her; vgl. die Göttinger Dissertation von W. Rump (ZS. f. Phys. **29**, 196, 1924).

[2]) Vgl. L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, Stuttgart 1920, S. 47. Da Chlor wegen seines hohen Dampfdruckes durch ein auf — 80° C gekühltes U-Rohr im Vakuum — nicht jedoch bei Atmosphärendruck — durchströmt, ohne sich flüssig abzusetzen, ist für Destillation im Vakuum Kühlung mit flüssiger Luft erforderlich. Da diese nicht zur Verfügung stand, mußte bei den beschriebenen Versuchen auf vollständige Reinigung des Chlors verzichtet werden. — An der Kittstelle Glas–Quarz darf nicht die mindeste freie Siegellackfläche mit dem Chlor in Berührung kommen; sehr gut bewährt sich ein Normalschliff, Kern aus Quarz, Mantel aus Glas.

Zimmertemperatur ein Dampfdruck von 6,5 Atm. ein[1]). Das fertige Filter ist ebenso verwendbar wie ein Stück farbiges Glas. Vor Erwärmung muß es geschützt werden. Leichter herzustellen, jedoch weniger handlich, ist ein längeres Quarzrohr mit Chlor von 1 Atm.; nach der Aufnahme von Coehn und Stuckardt ist von ihm wohl die gleiche Absorptionswirkung zu erwarten.

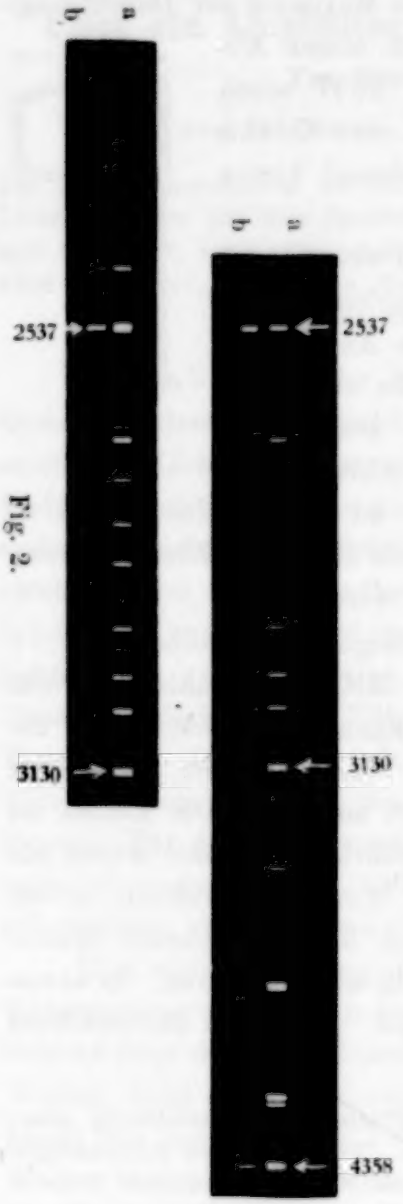


Fig. 2.

Prüfung. Das Spektrum der Quecksilberlampe, aufgenommen durch das Filter (*b*) und zum Vergleich daneben ohne Filter (*a*), zeigt Fig. 2. Die Linie 2537 wird kaum geschwächt, zum Teil gewiß durch die Lichtverluste an den beiden nicht ganz ebenen Quarzplatten des Filters. Die Absorption des Chlors beginnt durch einen günstigen Zufall dicht oberhalb 2537, in Übereinstimmung mit der oben angeführten Angabe Kaysers, nach der Absorption des Chlordampfes äußersten Falls bis herab zu 2550 beobachtet wurde. Während die Linien bei 2654 noch das Filter schwach durchdringen, wird der ganze anschließende Bereich bis herauf zu 4078 mit seinen zahlreichen, lichtstarken Linien vollständig absorbiert. Nur die längste im photographierbaren Bereich liegende Linie 4358 ist wieder, wenn auch mit erheblicher Schwächung, erkennbar. Die nächste Linie, 4916, ist bereits photographisch unwirksam. Subjektive Beobachtung und ebenfalls Aufnahmen auf orthochromatischen Platten

[1]) Vgl. die Dampfdrucktabelle des Chlors, Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 5. Aufl., Berlin 1923, S. 1333. Zur Schonung des Quarzkolbens ist es vermutlich das günstigste, den hohen Innendruck ununterbrochen wirken zu lassen, entsprechend der Erfahrung, daß Glas hohen Innendruck nach vorübergehender Entlastung nicht erneut verträgt. Eine etwa gewünschte Füllung ohne flüssiges Chlor als Bodenkörper, z. B. mit nur 3 Atm. Chlordruck, ist leicht ausführbar, wenn das Chlor durch eine enge Kapillare langsam in den Kolben eingeführt und bei dem gewünschten Druck beiderseits der Kapillare schnell durch Kühlung festgehalten wird; sodann wird der Kolben abgeschmolzen.

zeigen volle Durchlässigkeit des Filters im Grün und Gelb. Deshalb ist besonders auf die Verwendung von Platten zu achten, die im Grün und Gelb völlig unempfindlich sind (z. B. Hauff Ultra Rapid). — Auf der kurzwelligen Seite von 2537 folgen zunächst keine Linien erheblicher Lichtstärke. Die Gruppe bei 1943 und die intensive Linie 1849 werden von der photographischen Platte wegen der Absorption in der Gelatine nicht aufgenommen. Sollte bei Verwendung einer anderen Lichtquelle ein Fortschneiden der kurzen Wellen erforderlich sein, so ist das mit Gelatine oder Glyzerin, am besten wohl mit einer dünnen Schicht Thiophen[1]) leicht ausführbar.

Das Ergebnis ist, daß ein kurzer Quarzkolben mit Chlordampf von hohem Druck ein gut wirksames und leicht brauchbares Lichtfilter für die Linie 2537 des Quecksilberlichtbogens darstellt.

Für die Anschaffung des Quarzkolbens schulde ich der Helmholtz-Gesellschaft Dank.

Göttingen, Zweites Physik. Inst. der Universität, Oktober 1924.

[1]) Die Absorptionswirkung des Thiophens, auf die Herr Pringsheim mich freundlichst hinwies, ist untersucht von J. Pauer, Wied. Ann. **61**, 376, 1897. Über die Wirkung verschiedener Thiophenlösungen vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie III, S. 570.

Über die Wirkung der Schichtdicke auf den photoelektrischen Effekt in Farbstoffen.

Von **A. Predwoditelew** und **N. Netchaewa** in Moskau.

Erste Mitteilung.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 13. Oktober 1924.)

1. Es wird der photoelektrische Sättigungsstrom einiger Farbstoffe in Abhängigkeit von der Schichtdicke untersucht. 2. Die erhaltenen Stromkurven zeigen eine ausgesprochene Periodizität. 3. Es ist eine vorläufige Erklärung dieser Periodizität auf Grund einiger Annahmen über das Zusammenwirken von Molekülen skizziert.

§ 1. Die Untersuchung des Photostromes in Abhängigkeit von der Schichtdicke bietet ein besonderes Interesse, und zwar im Sinne der Erläuterung der wechselseitigen Beziehung der Molekeln oder Atome, sowie auch des Charakters der Absorption der Elektronen durch die Materie. Der letztgenannten Frage ist in der Literatur eine Reihe von Arbeiten gewidmet.

Wenn man annimmt, daß für eine gegebene Schwingungszahl des Lichtes die Zahl der Photoelektronen nur von zwei Faktoren abhängt: 1. von der Zahl der aktiven Molekeln und 2. von der auf die Molekel einfallenden Energie, so kann man, wenn man das Gesetz der Absorption der Elektronen in der Schicht kennt, die Aufgabe, die Abhängigkeit der Zahl der Photoelektronen von der Schichtdicke zu ermitteln, vollständig lösen. Eine solche Aufgabe haben Partzsch und Hallwachs[1]) einerseits und K. Compton und Ross[2]) andererseits zu lösen versucht.

Partzsch und Hallwachs stützen sich bei ihrer Rechnung auf das Exponentialgesetz der Absorption der Elektronen in der Richtung normal zur Oberfläche der Schicht. Compton und Ross verallgemeinerten diese Aufgabe durch den Fall der Absorption nach demselben Gesetz in der Richtung der Bewegung des ausgelösten Elektrons.

Jedoch haben die experimentellen Untersuchungen von Compton und Ross[3]) sowie von Stuhlmann[4]) diese theoretischen Schlüsse nicht bestätigt.

Die Kurven von Compton und Ross lassen deutlich zwei Maxima und ein Minimum erkennen. Diese Kurven entsprechen dem Fall, daß

---

[1]) Ann. d. Phys. **41**, 247, 1913.
[2]) Phys. Rev. **13**, 374, 1919.
[3]) l. c.
[4]) Phys. Rev. **20**, 65, 1922.

der Elektronenstrom dieselbe Richtung wie der Lichtstrahl hat. Die Kurven von Stuhlmann, die er im Jahre 1922 erhalten hat, entsprechen dem Elektronenstrom entgegen dem einfallenden Lichte gerichtet und sind dem Gesetz von Partzsch und Hallwachs,

$$N = nJ_p \frac{1 - e^{-(\alpha+\beta)d}}{\alpha + \beta}, \qquad (1)$$

zuwider, sie zeigen eine starke Durchbiegung in ihrem zentralen Teile. (In der Formel entspricht N der Zahl der ausgelösten Elektronen, d der Schichtdicke, α dem Absorptionskoeffizienten des Lichtes und β dem Absorptionskoeffizienten der Elektronen.) Der Charakter dieser Durchbiegung bleibt auch beim Übergang vom weißen Licht zum monochromatischen Licht erhalten.

Die genannten Autoren geben keine befriedigende Erklärung der beobachteten Tatsache.

§ 2. Alle Forscher, welche sich mit dieser Frage beschäftigten, arbeiteten mit metallischen Schichten, welche größtenteils durch Kathodenzerstäubung erhalten wurden.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Aufmerksamkeit auf die photoaktiven Farbstoffe, welche sich leicht in Alkohol lösen, gerichtet. Die Schichten der Farbstoffe wurden nach der Methode von Pflüger[1]) durch Verdampfung der Lösung auf einer silbernen Scheibe erhalten. Es muß bemerkt werden, daß das Zubereiten solcher Schichten große Vorsicht verlangt. Erstens ist zu beachten, daß der Alkohol fast völlig entwässert sei und keine fremde Beimengungen enthalte, weil die geringste Verunreinigung den Erfolg in Frage stellt; zweitens müssen die Scheibe, auf welche die Farblösung aufgetragen wird, und die Lösung selbst eine gleiche Temperatur haben, welche in der Nähe von 60° C liegt. Zu diesem Zweck wurden die Scheibe und die Farblösung in einen Thermostat gebracht und dort ungefähr 20 Minuten gehalten. Danach wurde — ebenfalls im Thermostaten — ein bestimmtes und ein für allemal abgemessenes Volumen der Farblösung auf die Silberscheibe aufgegossen. Die Farbe trocknete ziemlich rasch ein und man bekam eine fast spiegelnde Schicht. Die Dicke der Schicht wurde durch Abänderung der Konzentration der Lösung variiert. Die Methode erlaubte, ziemlich rasch Schichten von gewünschter Dicke und Güte zu erhalten.

§ 3. Als Apparat zur Messung des Photostromes diente ein kleiner Kondensator nach Stoletow, welcher in ein Glasgefäß hineingebracht

[1]) Wied. Ann. **65**, 181, 1898.

wurde, wie es die Fig. 1 zeigt. Durch die Buchstaben *A* und *B* sind die Teile des Stoletowschen Kondensators angedeutet: *B* ist das Platinnetz, *A* die Silberscheibe, auf welche die Farbschicht aufgetragen wurde. *C* bedeutet das Quarzfenster, *D* ein Aluminiumröhrchen, welches auf Bernstein in den Glasschliff *II* hineingesteckt ist. Dieses Röhrchen erlaubte, wie es die Figur zeigt, die Scheibe *A* bequem herauszunehmen und in den Thermostaten, wo die Schicht aufgetragen wurde, hineinzubringen.

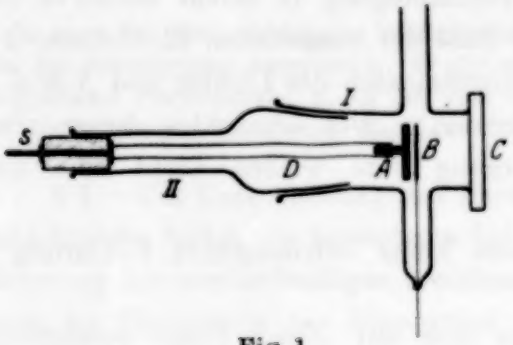


Fig. 1.

Die Luftschicht des Stoletowschen Kondensators war ungefähr 5 mm dick. Das Beschleunigungspotential lieferte eine Akkumulatorenbatterie von 260 Volt und kleiner Kapazität.

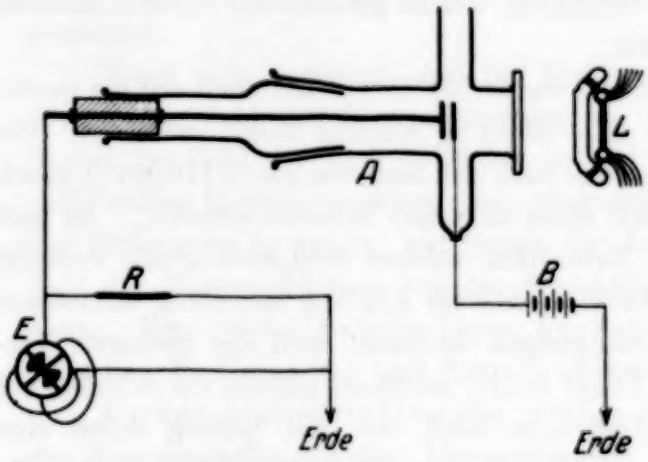


Fig. 2.

Der ganze Apparat war an eine Langmuirpumpe angeschlossen. Das Auspumpen wurde bis zur äußersten Grenze getrieben.

Der Strom wurde nach der Bronsonmethode mit einem Quadrantenelektrometer mit der Empfindlichkeit 2000 Skt./Volt bei einem Skalenabstand von 1,5 m gemessen. Ein Zubehör von Kohlewiderständen von 10^6 bis 10^{10} Ω, die nach der Methode von Andrejew und Landsberg[1]) konstruiert waren, lieferte den nötigen Bronsonwiderstand. Als Lichtquelle diente eine Quarzlampe von Heraeus. Bei den Versuchen wurde streng auf die Konstanz ihres Leuchtens mittels eines zugeschalteten Volt- und Amperemeters geachtet.

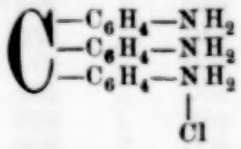
Die Aufstellung der ganzen Apparatur ist in der Fig. 2 wiedergegeben. *A* bedeutet das Photoelement, *B* die Akkumulatorenbatterie, *L* die Heraeuslampe, *R* den Widerstand und *E* das Elektrometer.

---

[1]) ZS. Russ. Phys. Ges. 1914.

§ 4. Die Versuche wurden mit Farbstoffen der Rosanilingruppe angestellt, welche, wie bekannt, aus den Chlorsalzen des Rosanilins durch Ersatz des Wasserstoffs der Amidogruppe durch die Methylgruppe erhalten werden.

a) Fuchsin—Chlorsalz des Rosanilins. Diese Farbe wurde aus dem Laboratorium von Prof. Scharwin der Moskauer Technischen Hochschule bezogen, sie ist nach folgender Formel zusammengestellt:



Die Resultate, welche diesen Farbstoff betreffen, sind in der Tabelle 1 zusammengestellt und in die Fig. 3 eingetragen.

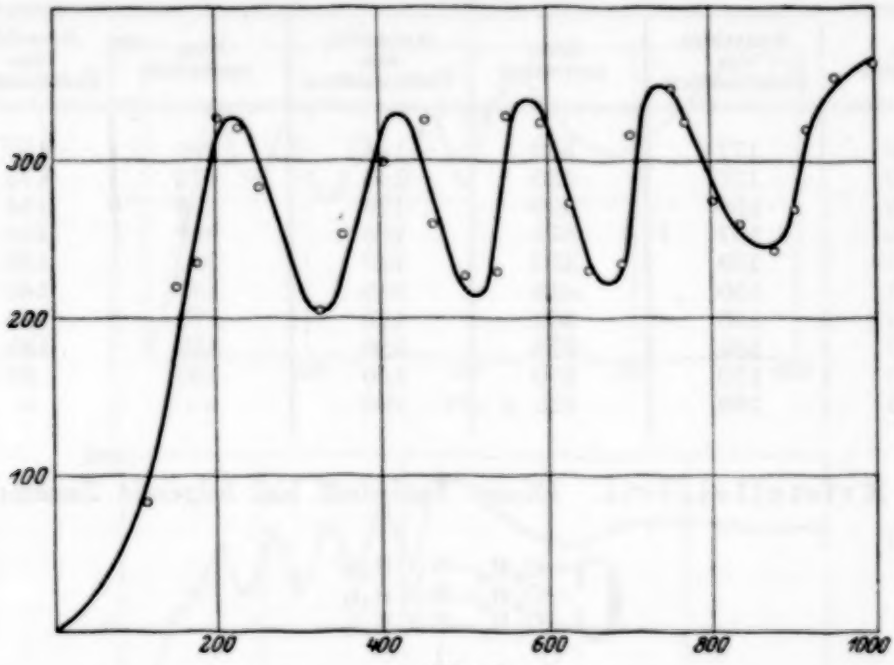


Fig. 3.

Die Konzentration des Farbstoffs ist in dieser Tabelle in willkürlichen Einheiten angegeben, und zwar wurde als 1000 die Ausgangskonzentration 0,009 55 g/cm³ angenommen. In dieser Weise konnte man bei bekannter Oberfläche der Scheibe (ihr Halbmesser betrug 1,5 cm) und bei gegebenem Volumen der Lösung, das auf die Scheibe aufgetragen wurde, leicht die Ordnung der maximalen Dicke der Farbschicht ausrechnen. Wenn die Dichte des Farbstoffs im festen Zustande gleich der Dichte des Wassers angenommen wird, so kann die maximale Schichtdicke gleich 1 μ gerechnet werden. Der Widerstand betrug $1{,}36 \cdot 10^8\ \Omega$.

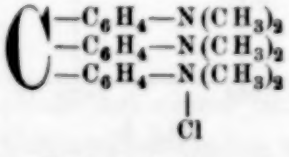
Tabelle 1.

Konzentration	Ausschlag des Elektrometers	Konzentration	Ausschlag des Elektrometers	Konzentration	Ausschlag des Elektrometers
1000	364	690	235	350	253
950	354	650	230	325	205
914	320	625	273	250	283
900	270	590	324	225	321
875	243	550	328	200	327
835	260	540	230	175	235
800	275	500	227	150	220
766	325	460	259	115	83
750	346	450	326	—	—
700	317	400	300	—	—

Tabelle 2.

Konzentration	Ausschlag des Elektrometers	Konzentration	Ausschlag des Elektrometers	Konzentration	Ausschlag des Elektrometers
1000	177	550	145	300	150
950	177	525	145	272	175
900	159	500	170	250	136
800	137	475	168	227	120
750	139	450	147	200	125
725	150	425	145	189	140
700	180	400	175	175	160
650	182	375	156	150	135
600	170	350	140	100	92
575	160	325	130	—	—

b) Kristallviolett. Dieser Farbstoff hat folgende Zusammensetzung:



Er wurde ebenfalls aus dem Laboratorium des Prof. Scharwin bezogen. In der Tabelle 2 und Fig. 4 sind die entsprechenden Resultate zusammengestellt. Die Ausgangslösung hatte die Konzentration 0,0163 g/cm³. Der Widerstand betrug $1{,}36 \cdot 10^8\ \Omega$.

c) Trimethylrosanilin (Kahlbaum-Berlin). Die Resultate der Versuche mit diesem Farbstoff sind in der Tabelle 3 und Fig. 5 zusammengestellt. Ausgangslösung 0,0187 g/cm³. Widerstand $1{,}36 \cdot 10^8\ \Omega$.

d) Methylviolett B extra (Kahlbaum-Berlin). Die Zusammenstellung der entsprechenden Resultate geben die Tabelle 4 und Fig. 6.

Die Ausgangslösung hatte die Konzentration 0,0194 g/cm³. Der Widerstand betrug $1{,}36 \cdot 10^8\ \Omega$.

§ 5. Es erwies sich als möglich, die erhaltenen Resultate auf Grund folgender Überlegungen zu deuten: Es ist unzweifelhaft, daß die Eigen-

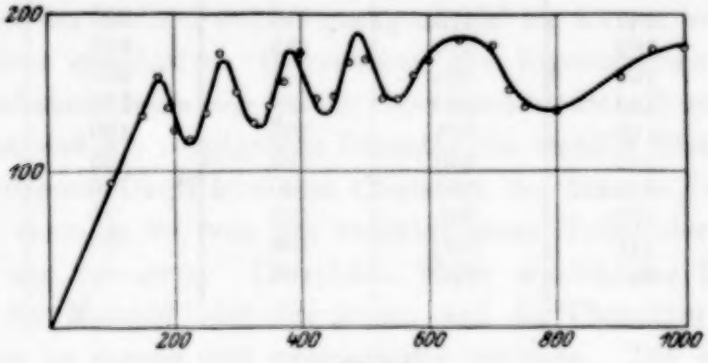


Fig. 4.

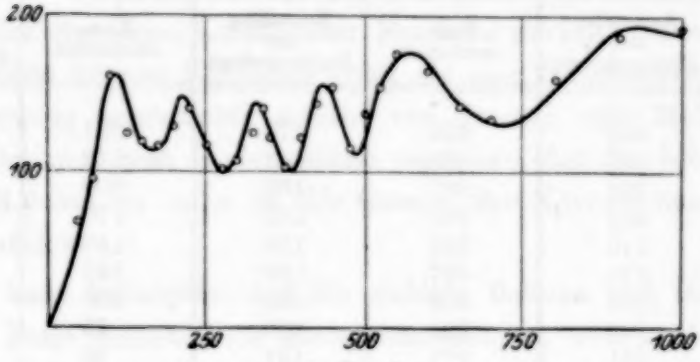


Fig. 5.

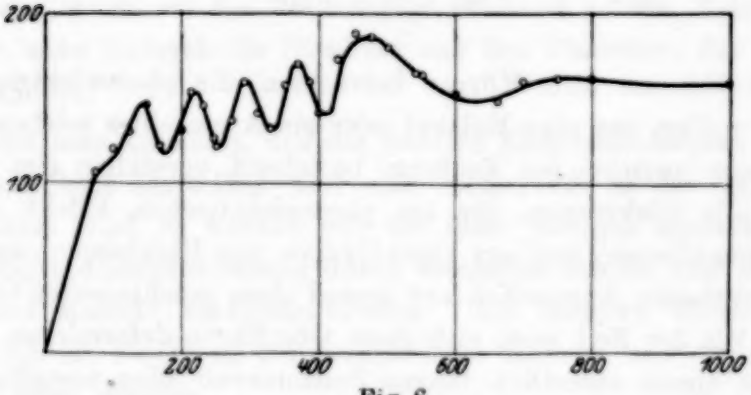


Fig. 6.

schaften eines Resonators im beträchtlichen Maße durch die Gesamtheit bedingt sind. Die Eigenschaften eines Atoms aus der Struktur seiner Bestandteile zu entnehmen und mittels der Methoden der Statistik diese Eigenschaften auf ihr ganzes Kollektiv zu übertragen, ist nur innerhalb gewisser Grenzen möglich.

Tabelle 3.

Konzentration	Ausschlag des Elektrometers	Konzentration	Ausschlag des Elektrometers	Konzentration	Ausschlag des Elektrometers
1000	192	475	116	250	118
900	186	450	155	225	141
800	160	425	144	200	130
750	149	400	123	175	117
700	135	375	103	150	120
650	142	350	122	125	125
600	165	340	140	100	162
550	175	325	125	75	96
525	141	300	108	50	68
500	138	275	102	—	—

Tabelle 4.

Konzentration	Ausschlag des Elektrometers	Konzentration	Ausschlag des Elektrometers	Konzentration	Ausschlag des Elektrometers
1000	160	425	174	227	145
800	163	400	141	213	153
750	162	385	160	200	132
696	162	370	175	170	121
660	149	346	159	150	146
600	155	327	133	125	130
550	165	308	141	100	120
540	166	291	160	75	105
500	181	272	137	50	96
475	187	250	121	25	76
450	190	244	125	—	—

Wir wollen nur feste Körper betrachten, die photoelektrisch aktiv sind. Wir wollen uns eine Molekel oder ein Atom eines solchen Körpers als aus einem anziehenden Zentrum bestehend vorstellen (im letzteren sind auch alle Elektronen, die am photoelektrischen Effekt nicht beteiligt, eingeschlossen) und aus einer Gruppe von Elektronen, welche sich in jedem gegebenen Augenblick auf irgend einer geschlossenen Oberfläche befinden. Mit der Zeit wird sich diese Oberfläche deformieren, aber so, daß sie nach einem unendlich langen Zeitintervall eine unendlich große Anzahl von Wiederholungen ihrer Form erleidet oder dieser unendlich nahe kommt. Anders gesagt, im Zeitmittel befinden sich die Elektronen auf einer gewissen mittleren Oberfläche und bewegen sich auf bestimmten stabilen Bahnen, welche den stationären Bahnen von Bohr entsprächen. Die Energie, welche bei der Bewegung dieser Elektronen verlorengeht, wird durch die Absorption aus dem äußeren Felde kompensiert, das durch

alle Atome und durch die Grenzbedingungen des Körpers geschaffen wird (thermisches Gleichgewicht). Die Struktur der stabilen Elektronenbahnen der Atome, welche sich wegen der Verschiedenheit der Bedingungen auf der Peripherie des Körpers befinden, unterscheidet sich von der Struktur der Bahnen der Atome, welche genügend tief im Körper verlaufen. Bei einer groben qualitativen Betrachtung der Eigenschaften der stabilen Elektronenbahnen kann man jedoch diese Verschiedenheit vernachlässigen. Es ist klar, daß die vorgegebene Struktur der stabilen Elektronenbahnen auf der mittleren Oberfläche vom Charakter des äußeren Feldes abhängt, oder was dasselbe ist, von der Struktur eines Teiles der Materie, mit welchem wir operieren. In solcher Weise werden der Charakter der Struktur der Molekel oder des Atoms und der Charakter der Struktur der Materie im ganzen sich wechselseitig bedingen. Die Verletzung der Struktur des Kollektivs der Atome oder der Molekeln muß auf die Struktur der einzelnen Atome oder Molekeln zurückwirken. In den zu besprechenden dünnen Schichten trägt die eine Raumabmessung nur eine verhältnismäßig beschränkte Anzahl von Atomen oder Molekeln, sie ist unvoll. Das muß man in dem Sinne verstehen, daß das betrachtete Atom oder die Molekel zu nahe an die Grenze des Körpers herangerückt ist, zu sehr entblößt ist.

Man kann behaupten, daß die stabilen Bahnen und ihre Mittelober fläche im Falle vollständiger Raumabmessungen, und in dem Falle, daß die eine von ihnen nicht vollständig ist, nicht identisch sind. Deswegen werden wir, wenn wir die Vollständigkeit dieser letzten Raumabmessung variieren, eben dadurch die Struktur und den Charakter der Elektronenbahnen ändern.

Wenn man annimmt, daß die stabilen Elektronenbahnen eine stetige Mannigfaltigkeit darstellen, und eine solche, die in der Quantentheorie angenommen wird, so werden wir bei einer stetigen Änderung der unvollständigen Raumabmessung durch besonders stabile und unstabile Zustände der Materie hindurchschreiten. Mit anderen Worten muß der Photostrom als Funktion der Schichtdicke Kurven mit einer Reihe von Extremwerten ergeben.

Die mathematische Analyse der mitgeteilten Überlegungen führt zu folgender Formel für die Extremwerte des Photostromes:

$$n = N \operatorname{tg} hip \,.\, K \,.\, C. \qquad (2)$$

In dieser Formel ist n eine ganze Zahl, welche einem der Extremwerte des Photostromes entspricht. C die Konzentration. N und K

Konstanten, und zwar muß N eine ganze Zahl sein, welche den Zustand der Materie charakterisiert, wenn die unvollständige Abmessung der Schicht in eine vollständige übergeht. Außerdem muß diese Zahl eine gerade sein.

An der Hand der Fig. 3, 4, 5 und 6 ist es leicht, die Extremwerte für jeden Farbstoff zu bestimmen und also die Formel (2) zu prüfen. In

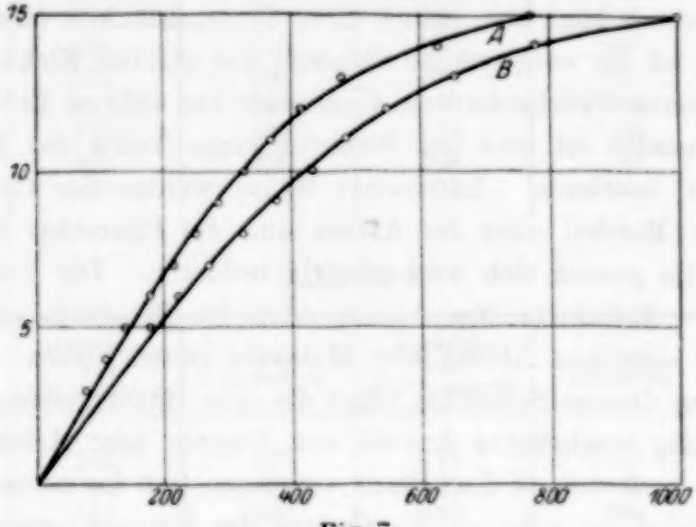


Fig. 7.

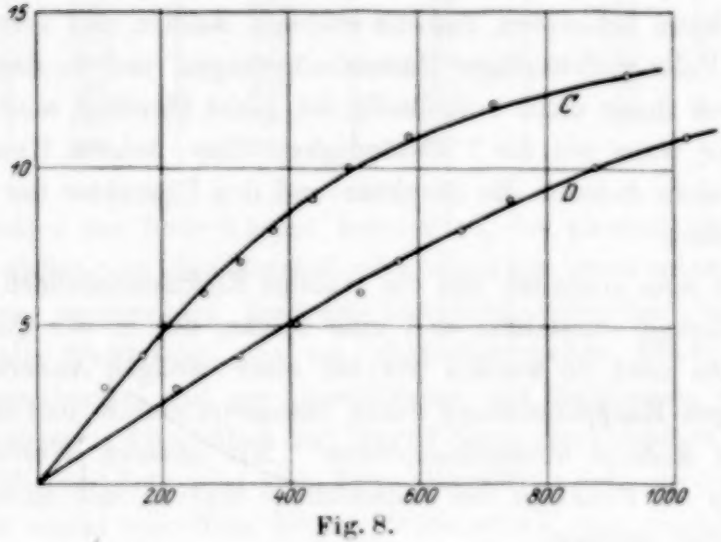


Fig. 8.

der Tabelle 5 geben die ungeraden Spalten diese Werte an. Wenn man auf der Ordinatenachse ganze Zahlen, von Eins anfangend, und auf der Abszissenachse die erhaltenen Extremwerte aufträgt, so bekommt man Kurven, die gut mit dem Gesetze, welches durch die Formel (2) ausgedrückt ist, übereinstimmen.

In der Fig. 7 ist mit dem Buchstaben *A* die Kurve bezeichnet, welche den Werten für Methylviolett entspricht; mit dem Buchstaben *B* die Kurve, welche die Resultate der Versuche mit Kristallviolett angibt; endlich in der Fig. 8 die Kurve *C*, die dem Trimethylrosanilin, und *D*, die dem Fuchsin entspricht.

Aus diesen Kurven sind leicht die wahren Extremwerte der Konzentrationen zu berechnen. In der Tabelle 5 sind sie den beobachteten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 5.

Fuchsin		Kristallviolett		Trimethylrosanilin		Methylviolett	
Versuch	Theorie	Versuch	Theorie	Versuch	Theorie	Versuch	Theorie
220	235	180	190	110	125	80	85
320	320	225	230	170	170	110	115
410	405	275	270	210	210	140	145
510	490	330	320	270	260	180	180
570	570	380	370	325	310	220	210
665	665	437	425	375	365	255	245
740	755	487	480	430	425	290	285
875	870	550	550	490	500	330	325
1020	1020	655	650	585	595	370	370
—	—	775	790	730	730	415	420
—	—	—	—	925	925	480	495
—	—	—	—	—	—	630	615
—	—	—	—	—	—	770	785

Eine bessere Übereinstimmung der vorgeführten Überlegungen mit den Versuchen ist schwer zu erwarten, wenn man berücksichtigt, daß die Wahl von zwei willkürlichen Konstanten der Formel (2) wegen des Charakters der Funktion selbst stark eingeschränkt ist.

Übrigens, wie gut auch die angeführten Überlegungen bestätigt sein mögen, dennoch kann man zweifeln, ob diese Überlegungen die einzig möglichen sind. Man könnte vielleicht z. B. annehmen, daß der wellenartige Charakter der erhaltenen Kurven als Produkt von stehenden Wellen erhalten ist, obwohl diese Annahme wegen der außerordentlich starken Absorption des Lichtes in den Schichten und wegen des spezifischen Charakters der Kurven sich als wenig wahrscheinlich erweist.

Die Kurven 3, 4, 5 und 6 fassen zwei Erscheinungen zusammen, indem die Faktoren der Formel (1) und diejenigen der Formel (2) gleichzeitig wirken. Die Formel (1) zieht die Wirkung der umgebenden Molekeln im Sinne der Absorption der losgelösten Elektronen in Rechnung. Die Formel (2) faßt außerdem die Wirkung der umgebenden Molekeln im Augenblick der Ablösung des Elektrons ins Auge.

Eine gewisse Verzerrung der Kurven 3 und 5 bei dünnen Schichten hat ihren Grund in den Metallelektronen der Scheibe, auf welcher die Farbe aufgetragen ist. In der Kurve 5 tritt dies besonders stark ausgesprochen auf, und zwar so, wie es die theoretischen Überlegungen von K. Compton und Ross verlangen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Abhängigkeit des Photostromes von der Schichtdicke von folgenden Farbstoffen untersucht: Fuchsin, Kristallviolett, Trimethylrosanilin, Methylviolett B extra.

2. Der Photostrom als Funktion der Schichtdicke zeigt eine gewisse Periodizität.

3. Es wurde eine mögliche theoretische Erklärung dieser Tatsache unter der Annahme einer Wechselwirkung der Moleküle angegeben.

Die Arbeit ist in der Ersten Moskauer Universität ausgeführt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herren Prof. Scharwin der Moskauer Technischen Hochschule für sein liebenswürdiges Entgegenkommen bei der Beschaffung der Farbstoffe und Herren Prof. K. P. Jakowlew und W. J. Romanow für die Bereitstellung der nötigen Mittel unseren Dank auszusprechen.

Notiz über das Nachleuchten des Calciumwolframats nach der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen.

Von **Karl Becker** und **Herta Becker-Rose** in Berlin.

(Eingegangen am 17. Oktober 1924.)

Es wird festgestellt, daß die Nachleuchtedauer des $CaWO_4$ nach mehrmaliger Bestrahlung mit Röntgenstrahlen mit der Anzahl dieser Bestrahlungen wächst.

Es ist bekannt, daß reines $CaWO_4$ nur eine sehr geringe Phosphoreszenz nach der Bestrahlung im Röntgenlicht zeigt, daß jedoch bei geringen, analytisch nicht mehr nachweisbaren Verunreinigungen ein lang andauerndes, intensives Nachleuchten eintreten kann. In gewisser Hinsicht bildet also das $CaWO_4$ einen Analogiefall zu den Lenardschen Erdalkalisulfidphosphoren. Während aber bei den letzteren die Phosphoreszenzfarbe von der Art des in Spuren beigefügten Schwermetalls und eines Flußmittels abhängt, ist dies bei dem $CaWO_4$ nicht der Fall. Die Fluoreszenz während und die Phosphoreszenz nach der Bestrahlung ist bei allen metallischen Verunreinigungen von der gleichen grünblauen Färbung.

Wird eine Probe des vorher geglühten $CaWO_4$ kurze Zeit bestrahlt, dann abklingen lassen, gleich darauf abermals dieselbe Zeit lang bestrahlt und wieder das Nachleuchten gemessen und dies mehrmals wiederholt, so zeigt sich, daß mit der Anzahl der aufeinanderfolgenden Bestrahlungen die jeweiligen Nachleuchtezeiten in einer annähernd geometrischen Reihe wachsen. Auf verschiedenem Wege dargestellte Präparate von verschiedenen Reinheitsgraden mit verschiedenen Beimengungen zeigen immer dasselbe Verhalten. Folgende Zahlen mögen ein Beispiel geben:

Präparat I (sehr rein)		Präparat II		Präparat III (sehr unrein)	
Zahl der Bestrahlungen	Nachleuchtedauer	Zahl der Bestrahlungen	Nachleuchtedauer	Zahl der Bestrahlungen	Nachleuchtedauer
1	12 sec	1	45 sec	1	220 sec
2	30 „	2	70 „	2	500 „
3	47 „	3	116 „	3	1200 „
4	70 „	4	169 „	4	mehr als
5	104 „	5	285 „		2500 sec
6	170 „				
7	300 „				
8	650 „				

Belichtet wurden die Präparate mit einer Therapieröhre mit Wolframantikathode bei 65 000 Volt und 6 mA, jedesmal 15 Sekunden. Mit zunehmender Belichtungszeit und Erhöhung der Röhrenspannung (Härte der Strahlung) nimmt die Zeit und die Intensität des Nachleuchtens zu. Eine Temperaturerhöhung bewirkt ebenso wie bei den Lenardschen Phosphoren ein rascheres Abklingen unter Erhöhung der Phosphoreszenzintensität.

Berlin, Studiengesellsch. f. elektr. Beleucht. (Osram-Konz.), März 1923.

Kritisches zu der Arbeit des Herrn W. Th. Anderson jr., The photolysis of potassium nitrate solutions[1]).

Von **E. Warburg** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 20. Oktober 1924.)

Zurückweisung der von Herrn Anderson an meiner Arbeit geübten Kritik.

1. Aus Kaliumnitrat entsteht durch kurzwellige Bestrahlung Kaliumnitrit, doch fand ich das photochemische Äquivalentgesetz hierbei nicht erfüllt[2]). Bei solchen Versuchen darf man die Photolyse nur so weit treiben, daß ihre Produkte die Wirkung auf den ursprünglichen Photolyten nicht merklich beeinflussen. Diese Bedingung war für meine Arbeit erfüllt, indem nach § 127, l. c. die Nitritbildung der Bestrahlungsdauer bis zu 10′ proportional blieb, wobei in maximo $0{,}54 \cdot 10^{-5}$ Mol Kaliumnitrit sich bildeten (vgl. § 121, l. c.). Diese Versuche wurden mit derselben Glaszelle angestellt, für welche ich mit spektral zerlegter Strahlung die spezifische photochemische Wirkung (Mol Nitrit gebildet pro 1 gcal absorbierter Strahlung) bestimmte, wobei in maximo $0{,}127 \cdot 10^{-5}$ Mol Nitrit entstanden, also noch viel weniger als zulässig (§ 135, l. c.).

Herr Anderson, der neuerdings auch über die photochemische Bildung von Nitrit aus Nitrat gearbeitet hat, findet, daß bei längerer Bestrahlung, d. h. stärkerer Nitritbildung, die erwähnte Proportionalität aufhört und behauptet auf Grund dieses für meine Arbeit belanglosen Befundes, daß meine „Quantenberechnungen unhaltbar seien". Aus dem Gesagten geht die Unrichtigkeit dieser, auch von dem Berichterstatter in den Physikalischen Berichten[3]) Herrn Kauffmann reproduzierten Behauptung hervor und halte ich meine Berechnungen in vollem Umfang aufrecht.

Meine Beobachtung betr. den großen Unterschied in dem Verhalten schwach alkalischer und schwach saurer Lösungen findet Herr Anderson bestätigt, im übrigen sind seine Versuche, da er die absorbierte Strahlung weder analysiert noch gemessen hat, unvollständig und im besonderen zur Bestimmung der spezifischen photochemischen Wirkung unbrauchbar.

Oktober 1924.

---

[1]) Journ. of the American Chemical Society **46**, 797, April 1924.
[2]) Berl. Akad. Ber. 1918, S. 1228.
[3]) Phys. Ber. **5**, 1463, 1924.

Über sensibilisierte Fluoreszenz [1]).

Von **K. Donat** in Göttingen.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 3. September 1924.)

1. In einem Gasgemisch von Quecksilber und Indium wird bei Bestrahlung mit der Linie 2536,7 Å die sensibilisierte Fluoreszenz des Indiums nachgewiesen und untersucht. Analoge Untersuchungen in einem Gemisch von Quecksilberdampf mit Antimon bzw. mit Arsen ergeben ein negatives Resultat. — 2. Es wird die Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz und sensibilisierten Fluoreszenz in einem Quecksilber-Thalliumdampfgemisch untersucht, wenn bei Bestrahlung mit der Linie 2536,7 Å den Metalldämpfen die Gase Argon, Stickstoff und Wasserstoff zugemischt werden. Aus der relativen Intensität der Resonanzfluoreszenz und sensibilisierten Fluoreszenz wird geschlossen, daß nicht nur Zusammenstöße des angeregten Quecksilbers im $2p_2$-Zustand, sondern auch solche, bei denen sich das Quecksilber im $2p_3$-Zustand befindet, für die Übertragung auf die anzuregenden Atome in Betracht zu ziehen sind.

Aus theoretischen Überlegungen von Klein und Rosseland [2]) sowie aus experimentellen Arbeiten von J. Franck und G. Cario [3]) weiß man, daß bei Zusammenstößen zwischen Atomen zweier Gase I und II, von denen die Atomsorte I durch Bestrahlung mit Licht einer Absorptionslinie in einen angeregten Zustand gehoben ist, die Anregungsenergie auf die Atomsorte II übergehen kann, welche diese Energie — gegebenenfalls unter Hinzunahme von beim Stoß verfügbarer kinetischer Relativenergie — verschieden verwendet. Ist die Anregungsenergie des Gases II kleiner als die zur Verfügung stehende Anregungsenergie des Gases I, so kann im getroffenen Atom ein Elektron auf eine höhere Quantenbahn übergehen und beim stufenweisen Zurückfallen eine oder mehrere Linien seines Serienschemas ausstrahlen. Sind die Partikel des Gases II mehratomige Moleküle, so kommt auch Dissoziation in Frage [4]). Der Rest der Energie wird als Translationsenergie unter Wahrung des Impulssatzes auf die beiden stoßenden Atome verteilt. Ist die verfügbare Energie zu gering, um die tiefste Anregungsstufe des Gases II zu erreichen, so wird sie, wenn überhaupt eine Umformung der Energie erfolgt, nur als Translationsenergie verwendet. — Falls das Serienschema des Gases II nicht bekannt

---

[1]) Auszug aus der Göttinger Dissertation.

[2]) O. Klein und S. Rosseland, ZS. f. Phys. **4**, 46, 1921.

[3]) J. Franck, ebenda **9**, 259, 1922; G. Cario, ebenda **10**, 185, 1922; G. Cario und J. Franck, ebenda **17**, 202, 1923; J. Franck, Ergebnisse d. exakt. Naturwiss. **2**, 106, 1923.

[4]) G. Cario und J. Franck, ZS. f. Phys. **11**, 161, 1922.

ist, so gibt also diese Methode der sensibilisierten Fluoreszenz ein Mittel an die Hand, eine obere Grenze für die Anregungsenergie gewisser Linien des untersuchten Atoms anzugeben und damit Anhaltspunkte für das Serienschema zu finden. Bei Blei und Wismut ist dies Kopfermann[1]) in einer kürzlich erschienenen Arbeit gelungen; außerdem sind in sensibilisierter Fluoreszenz untersucht Silber und Thallium von Cario[2]) und Cadmium von Cario und Franck[2]).

Der Zweck dieser Arbeit war es, diese Untersuchungen weiter auszudehnen; es wurden dazu Indium, Antimon und Arsen gewählt, wobei als Sensibilisator Quecksilberdampf und als Anregungsfrequenz die Linie 2536,7 gewählt wurde. Um das Ergebnis vorweg zu nehmen, war bei Indium ein Erfolg zu verzeichnen, während es nicht gelang, Antimon und Arsen nach dieser Methode anzuregen. Außerdem sollte noch untersucht werden, wie Gaszusätze auf die sensibilisierte Fluoreszenz wirken; dementsprechend beschäftigt sich der zweite Teil dieser Arbeit mit den Erscheinungen, die bei Zusatz von Argon, Stickstoff und Wasserstoff zu einem Quecksilberdampf-Thalliumdampfgemisch auftreten, wenn das Versuchsgefäß mit der Quecksilberresonanzlinie bestrahlt wird. Dabei kommt es vorzüglich darauf an, festzustellen, wie sich das Intensitätsverhältnis der Thalliumlinien zur Quecksilberresonanz ändert.

Tabelle 1.

λ in Å.-E.	Geschätzte Intensität	Termbezeichnung	Bemerkungen
4511	sehr stark	$1{,}5\,s-2\,p_1$	
4102	stark	$1{,}5\,s-2\,p_2$	
3259	sehr stark	$3\,d_2-2\,p_1$	nicht getrennt
3256		$3\,d_2-2\,p_1$	
3039	stark	$3\,d_2-2\,p_2$	
2957 [3])	schwach	nicht eingeordnet	
2933	stark	$2{,}5\,s-2\,p_1$	
2837	stark	nicht eingeordnet	
2754	—	$2{,}5\,s-2\,p_2$	verdeckt von 2753 des Hg-Spektrums
2715	schwach	$4\,d_2-2\,p_1$	
2710	stark	$4\,d_1-2\,p_1$	
2602 [3])	sehr schwach	$3{,}5\,s-2\,p_1$	
2560	schwach	$4\,d_2-2\,p_2$	
2523 [3])	sehr schwach	$5\,d_2-2\,p_1$	nicht getrennt.
2521 [3])		$5\,d_1-2\,p_1$	

[1]) H. Kopfermann, ZS. f. Phys. **21**, 316, 1924.

[2]) G. Cario, ebenda **10**, 185, 1922; G. Cario und J. Franck, ebenda **17**, 202, 1923.

[3]) Anm. b. d. Korr. Die Linien 2957, 2602, 2523/21 sind auf der folgenden Reproduktion nicht zu erkennen.

Die benutzte Versuchsanordnung war im wesentlichen die schon von Franck, Cario und Kopfermann verwendete. Für die Versuche mit Antimon und Arsen wurde eine unwesentliche Änderung am Resonanzgefäß vorgenommen, um das starke Abdestillieren etwas zu vermindern. — Im Falle des Indiums erschienen die Linien der Tabelle 1.

Fig. 1 gibt die Reproduktion eines Spektrogramms, das bei etwa 900° C aufgenommen ist. Der Quecksilberdampfdruck war so einreguliert, daß Oberflächenresonanz auftrat. Im folgenden Bohrschen Serienschema des In (Fig. 2) sind nur die Linien eingetragen, die auf der Originalplatte erkennbar sind. Außerdem ist die Energiestufe 4,9 Volt, die der Anregungsenergie des Quecksilbers durch die Linie 2536,7 entspricht, besonders gekennzeichnet. Es fehlen unterhalb dieser Grenze die an sich zu erwartenden Dubletts $1{,}5s - 3p_1 (\lambda = 12857)$; $1{,}5s - 3p_2 (\lambda = 13359)$ und $1{,}5s - 4p_1 (\lambda = 6848)$; $1{,}5s - 4p_2 (\lambda = 6901)$, von denen das

Fig. 1.

erste photographisch nicht nachzuweisen ist. Auch das zweite Dublett würde nur bei langdauernden Aufnahmen auf der Platte einen Eindruck hinterlassen, wobei außerdem noch das Spektrum des glühenden Ofens stören würde. Da das Serienspektrum des Indiums im wesentlichen bekannt ist und seine Richtigkeit erst vor 2 Jahren wieder durch die Absorptionsaufnahmen von W. Grotrian[1]) bestätigt wurde, so konnte von einem besonderen Nachweis der Linien $\lambda = 6848$ und $\lambda = 6901$ abgesehen werden. Von den übrigen Linien ist $\lambda = 2754 \sim 2p_2 - 2{,}5s$ der zweiten Nebenserie eingeklammert, weil ihr Auftreten nicht mit gleicher Sicherheit wie das der übrigen Linien festzustellen war, da die Hg-Linie 2753 sie verdeckt. Überdies ist nicht zu vergessen, daß die Anregungsenergie dieser Linie ziemlich nahe an 4,9 Volt herankommt, sie wird also ohne anormal starke Dopplerverbreiterung emittiert werden. Da sie außerdem eine Absorptionslinie des In ist, so ist vorauszusagen, daß sie teilweise wieder absorbiert wird, also nur schwach auftreten kann.

[1]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922.

Es gelang, trotzdem das Vorhandensein der Linie dadurch zu zeigen, daß die Hg-Linie 2753, die durch zerstreutes Licht mitphotographiert wurde, abnorm stark erschien im Verhältnis zu sonst gleichstarken Quecksilberlinien. Endlich ist die Linie $2p_2 - 1{,}5\,s$ ($\lambda = 4102$) in dem abgedruckten Spektrogramm dadurch nicht zu erkennen, daß sie von der Liniengruppe um 4100 des Hg-Lichtes verdeckt wird. Mit einem Glasspektrographen hohen Auflösungsvermögens, den die Firma Zeiss dankenswerterweise leihweise zur Verfügung gestellt hatte, ließ sich die Indiumlinie leicht zwischen den Quecksilberlinien nachweisen.

Von den übrigen Indiumlinien ist zunächst $\lambda = 3039 \sim 2p_2 - 3d_2$ zu nennen, die als stärkste Linie auftritt trotz ihrer großen Absorbierbar-

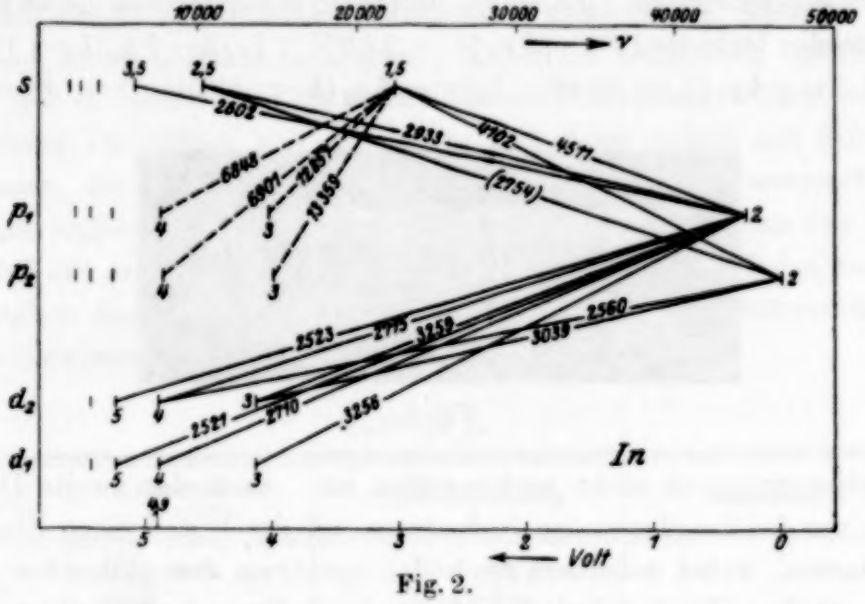


Fig. 2.

keit. Hierin liegt jedoch kein Widerspruch, denn man hat zu beachten, daß die Indiumatome beim Ausstrahlen dieser Linie noch den ihnen nach dem Impulssatz zufallenden Anteil von 0,8 Volt Energieüberschuß in Translationsenergie umzusetzen haben, gegenüber einer mittleren thermischen Energie von 0,15 Volt bei 900° C. Daher wird $\lambda = 3039$ nur mit erheblicher Dopplerverbreiterung emittiert und so für langsame In-Atome unabsorbierbar gemacht, ganz in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen. Weiter verdient das Auftreten der Linie $2523/21 \sim 2p_1 - 5d_{1,2}$ Beachtung. Ihre Anregungsenergie vom Normalzustand $2p_2$ aus ist 5,15 Volt, überschreitet also die 4,9 Volt-Grenze um 0,25 Volt, während die vorhandene kinetische Energie im Mittel nur 0,15 Volt entspricht. Die beiden $5d$-Zustände können daher von der normalen $2p_2$-Bahn aus nur dadurch erreicht werden, daß die Quanten-

energie des Quecksilbers zusammenwirkt mit Translationsenergie. Eine genügende Relativenergie beim Zusammenstoß ist für einen großen Prozentsatz von Atomen nach der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung anzunehmen. Als zweite Erklärungsmöglichkeit kommt außerdem in Frage, daß die $5d$-Bahnen vom metastabilen $2p_1$-Zustand aus unter Mitwirkung von nur 0,025 Volt der Bewegungsenergie erreicht werden. Denn aus den Absorptionsaufnahmen Grotrians (l. c.) geht hervor, daß, wie bei den hier verwendeten Temperaturen zu erwarten, auch der $2p_1$-Zustand bereits hinreichend häufig ist, um für das Auftreten der Übergänge $2p_1 - 5d_{1,2}$ mitverantwortlich gemacht werden zu können. Entsprechendes gilt für die Linie 2602, deren Anregungsenergie ebenfalls größer als 4,9 Volt ist.

Hervorzuheben ist endlich noch das verhältnismäßig starke Auftreten der bisher nicht eingeordneten Linie $\lambda = 2837$, die im Handbuch von Kayser als „umgekehrt" bezeichnet ist und die auch bei Grotrians Absorptionsaufnahmen beobachtet wurde. Ebenso trat eine Linie auf mit der Wellenlänge $\lambda = 2957$, die wohl mit der Indiumlinie $\lambda = 2957{,}15$ zu identifizieren ist, welche zuerst von Exner und Haschek im Indiumbogen gefunden wurde. Im Handbuch von Kayser trägt auch sie den Vermerk R („umgekehrt"). Bei der verhältnismäßig großen Intensität beider Linien 2837 und 2957 scheint es also wahrscheinlich zu sein, daß sie wirklich dem Indium und nicht einer Verunreinigung angehören. Da bisher keine Untersuchungen über den Zeemaneffekt beider Linien vorzuliegen scheinen, so ist ihre Einordnung in das Serienschema noch nicht möglich. Man könnte vielleicht daran denken, daß hier Analogien zu den von Götze[1]) bei den Erdalkalien festgestellten Übergängen $p - p'$ usw. vorliegen.

Faßt man die Ergebnisse beim Indium zusammen, so läßt sich sagen, daß das Resultat — abgesehen von den Linien $\lambda = 2837$ und $\lambda = 2957$ — durch das bisher bekannte Serienschema befriedigend erklärt wird.

Bei Antimon gelang es trotz vieler sorgfältig ausgeführter Versuche mit mehrstündigen Aufnahmen nicht, eine Linie in sensibilisierter Fluoreszenz zu erhalten. Dabei scheint die Möglichkeit, daß etwa vorhandene Linien von Hg-Linien verdeckt sind, nicht zu bestehen, denn die starken, durch Selbstumkehr zu Absorptionslinien gestempelten Antimonlinien liegen sämtlich hinreichend weit von den nächsten Quecksilberlinien fort. Die Versuche mit Sb wurden im allgemeinen bei 650° C angestellt, einer

[1]) R. Götze, Ann. d. Phys. **66**, 285, 1921.

Temperatur, bei der der Antimondampfdruck genügte, die Quecksilberresonanz merklich zu schwächen, so daß das negative Ergebnis jedenfalls auch nicht zu geringem Dampfdruck zugeschrieben werden kann, wenn auch ziffernmäßig der Antimondampfdruck bei 650° noch nicht bekannt ist. Dagegen haben die Absorptionsversuche an Sb von Grotrian[1]) ausschließlich das Auftreten von Banden ergeben, was darauf hinweist, daß bei diesen verhältnismäßig tiefen Temperaturen die Dampfpartikel zum weitaus größten Teil jedenfalls nicht einatomig sind. Die Dampfdichtebestimmung von V. Meyer und Biltz[2]) läßt sogar bei 1437° noch ein Sb_3-Molekül erwarten. Zur Erklärung des negativen Ergebnisses bei Antimondampf läßt sich daher nichts Endgültiges sagen: Es wäre zwar denkbar, daß die Anregungsenergie größer als 4,9 Volt ist, andererseits ist es jedoch nicht ausgeschlossen, daß bei Antimon einer Anregung des Atoms eine Dissoziation des Moleküls vorauszugehen hat, daß also Dissoziations- und Anregungsarbeit gleichzeitig aufzuwenden sind. Diese Energiesumme könnte größer sein als die zur Verfügung stehende. Daß keine Bandenfluoreszenz bemerkt wurde, ist wohl zwanglos damit zu erklären, daß die Verteilung der verfügbaren Energie auf eine so große Zahl der Frequenzen, wie sie bei der Bandenstrahlung vorliegen, die Intensität derart herabsetzt, daß zur photographischen Registrierung auch eine mehrstündige Aufnahme nicht ausreicht.

Das für Antimon Gesagte gilt mutatis mutandis auch für die Versuche mit Arsen. Hier war die verwendete Temperatur noch geringer als bei Antimon; sie schwankte für die einzelnen Aufnahmen zwischen 300 und 400° entsprechend dem höheren Dampfdruck des Arsens. Der Arsendampf ist nach Dampfdichtebestimmungen von Deville und Troost[3]) bei 568° noch vieratomig, bei 1736° nach Messungen von V. Meyer und Biltz[4]) noch zweiatomig.

Der zweite Teil dieser Arbeit befaßte sich mit der Untersuchung der Wirkung von Zusatzgasen auf die sensibilisierte Fluoreszenz. Wie schon erwähnt, wurde als Untersuchungsmaterial ein Gemisch Quecksilber-Thalliumdampf gewählt, da bei diesem die benötigten Dampfdrucke bei bequem erreichbaren Temperaturen liegen. Als Zusatzgase dienten Argon, Stickstoff und Wasserstoff. Das Ziel war, wie ebenfalls eingangs erwähnt, festzustellen, wie sich die Intensitätsverhältnisse der Thalliumlinien zu der

---

[1]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **18**, 169, 1923.
[2]) V. Meyer und Biltz, Chem. Ber. **22**, 725, 1889.
[3]) Deville und Troost, C. R. **56**, 591, 1863.
[4]) V. Meyer und Biltz, ZS. f. phys. Chem. **4**, 249, 1889.

Quecksilberresonanz bei Gaszusatz ändern. Diese Problemstellung war durch die Erfahrungen über die Stärke der sensibilisierten Fluoreszenz bei den früheren Untersuchungen nahegelegt. Denn aus diesen hatte sich ergeben, daß selbst bei kleinen Drucken des dem Quecksilberdampf zugesetzten Gases die sensibilisierte Fluoreszenz sehr kräftig herauskommt. Das ist merkwürdig, da man aus der mittleren Lebensdauer des Anregungszustandes des Quecksilbers und den Dampfdrucken des Quecksilbers einerseits und dem Druck des zugesetzten Gases andererseits berechnen kann, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein angeregtes Quecksilberatom während der Lebensdauer des Anregungszustandes mit einem Thalliumatom zusammentrifft, recht klein ist. Da der Dampfdruck des Quecksilbers etwa zehnmal größer ist als der des Thalliums, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein angeregtes Quecksilberatom auf ein normales trifft, wesentlich größer. Wenn trotzdem die sensibilisierte Fluoreszenz unter solchen Bedingungen stark hervortritt, so liegt es nahe daran zu denken, daß Zusammenstöße von angeregtem Quecksilber mit normalen Atomen des Hg-Dampfes die ersteren aus dem $2p_2$-Zustand in den metastabilen, etwas darunter liegenden $2p_3$-Zustand durch einen Stoß zweiter Art überführen und daß das Quecksilber, das aus diesem Zustand nicht unter spontaner Ausstrahlung in seinen Normalzustand zurückkehrt, von Thalliumatomen getroffen werden kann. Ob ein derartiger Prozeß vor sich geht, läßt sich nun prüfen, indem man untersucht, ob die Quecksilberresonanzstrahlung durch ein zugesetztes drittes neutrales Gas in gleicher Weise geschwächt wird, wie die Thalliumfluoreszenz; wird letztere sehr viel weniger geschwächt oder gar verstärkt, so wird man an die Mitwirkunng des metastabilen $2p_3$-Zustandes zu denken haben.

Wir betrachten zuerst die Beeinflussung der Quecksilberresonanzstrahlung von der Linie 2536,7 durch zugesetzte Gase und wählen als solche einmal reines Argon, das uns von der Linde-Gesellschaft freundlichst zur Verfügung gestellt war, chemisch reinen Stickstoff, der durch Erhitzen von Natriumacid gewonnen wurde und endlich reinen Wasserstoff, der durch Erhitzen eines Palladiumröhrchens bis auf Rotglut mit einer Wasserstoffflamme in die Apparatur eingelassen werden konnte. Als Resultat ergab sich, daß durch Argonzusatz die Quecksilberresonanz nur wenig, durch Stickstoffzusatz mehr, durch Wasserstoffzusatz noch stärker geschwächt wurde, ein Resultat, das hinsichtlich der Wirkung von Argon qualitativ mit denjenigen von Cario[1]) und von Wood[2]) übereinstimmt.

[1]) G. Cario, ZS. f. Phys. **10**, 185, 1922.
[2]) R. W. Wood, Phil. Mag. **44**, 1107, 1922.

übereinstimmt. Quantitativ ergibt sich als Unterschied gegen Cario, der die Resonanzstrahlung durch Elektronenstoß anregte, eine geringere Auslöschung, d. h. eine kleinere Ausbeute an Stößen zweiter Art. Gegenüber Wood ergab sich die Differenz, daß eine anfängliche Zunahme der Resonanz durch zugesetztes Argon nicht beobachtet werden konnte. Diese letztere Differenz erklärt sich jedoch einfach daraus, daß bei Wood die anregende Linie der Quecksilberbogenlampe offenbar stark selbstumgekehrt war, so daß die durch Gaszusatz hervorgerufene Verbreiterung der Absorptionslinie eine wesentlich bessere Ausnutzung der Primärstrahlung ergeben mußte. In unserm Fall war durch stärkste Kühlung der Quecksilberlampe eine Umkehrung nach Möglichkeit vermieden, so daß die durch Verbreiterung verstärkte Absorption durch Stöße zweiter Art kompensiert wurde. Quantitative Untersuchungen der Auslöschung der Resonanzfluoreszenz durch Zusammenstöße mit Argon wurden nicht ausgeführt [1]), vielmehr begnügte man sich, zu sehen, daß die Stärke der Resonanzfluoreszenz durch Argonzusatz dauernd abnahm, sie mag bei einem Zusatz von etwa 60 mm auf etwa $^1/_4$ der anfänglichen Stärke gesunken sein. Wesentlich stärker ist die Abnahme der Resonanzstrahlung bei Zusatz von Stickstoff. Ihre Intensität ist bei 70 mm Stickstoffdruck schätzungsweise bereits auf $^1/_{100}$ der anfänglichen gefallen. Bei Zusatz von Wasserstoff ist die Auslöschung noch viel stärker. Schon bei 12 mm ist nur noch eine sehr schwache Fluoreszenz vorhanden, ihre Intensität mag $^1/_{1000}$ des Anfangswertes betragen. Wir haben hieraus zu folgern, daß die Ausbeute an Stößen zweiter Art bei Zusatz von Argon wesentlich kleiner ist, als sie Cario aus seiner indirekten Methode erschloß, während sie bei Wasserstoff nahe an 100 Proz. heranzukommen scheint. Diese Versuche wurden ausgeführt bei einem Dampfdruck des Quecksilbers von etwa 0,25 mm, und zwar wurden Versuche angestellt bei 100 und 625° C. Ein stark in die Augen springender Unterschied bei den verschiedenen Temperaturen ergab sich nicht. Jedoch ist es nicht unmöglich, daß die Auslöschung bei niedrigerer Temperatur, wie man das auch theoretisch erwarten soll, etwas stärker ist als bei höherer Temperatur [2]). Wesentlich

---

[1]) Resultate, die mit der hier benutzten Anordnung gewonnen sind, lassen nämlich nur qualitative Aussagen über die Häufigkeit von Größen zweiter Art zu, da, wie erwähnt, die Verstärkung der Absorption der Auslöschung durch Stöße entgegenwirkt. Solche Untersuchungen müssen mit sekundärer Resonanz ausgeführt werden, was zurzeit im hiesigen Institut geschieht.

[2]) Die Theorie von Klein und Rosseland läßt erwarten, daß die größte Ausbeute an Stößen zweiter Art dann vorliegt, wenn die Relativgeschwindigkeit der aufeinanderstoßenden Atome sehr klein ist.

anders als die Quecksilberresonanzfluoreszenz verhält sich die sensibilisierte Fluoreszenz des Thalliums bei Zusatz von Argon und Stickstoff. Wir wollen zunächst die Resultate mit Argon behandeln, da hier die meisten Aufnahmen gemacht wurden und das Verhalten der sensibilisierten Fluoreszenz am meisten von der Resonanzfluoreszenz abweicht. Hier ergab sich, daß fast alle Linien durch Zusatz von Gas in ihrer Intensität wesentlich zunehmen, so zwar, daß z. B. die Intensität der grünen Thalliumlinie ($\lambda = 5351$) bei einer Atmosphäre zugesetzten Argons noch etwa sechsmal heller war als ohne Argonzusatz. Es gelingt, die sensibilisierte Fluoreszenz so lichtstark zu erhalten, daß die Erscheinung

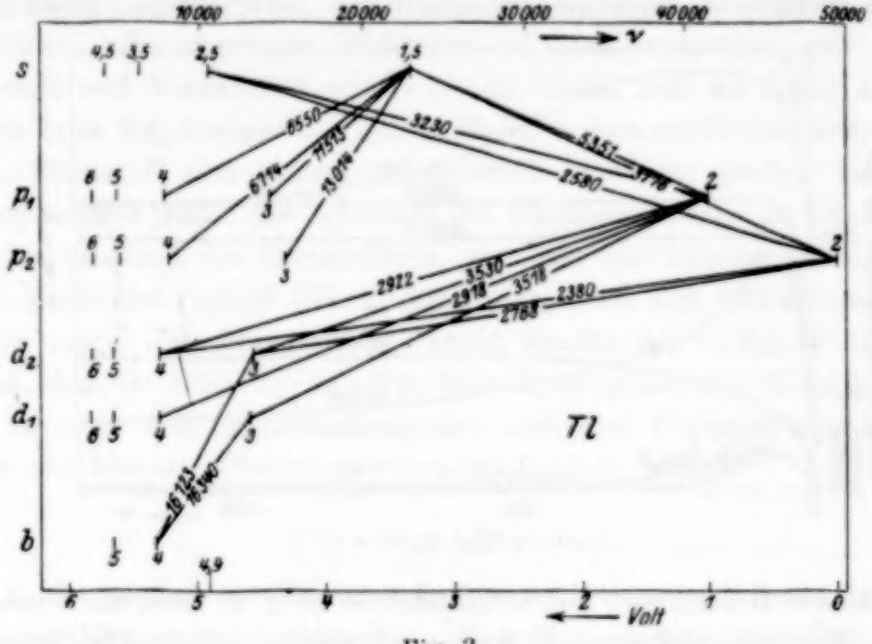


Fig. 3.

unschwer demonstriert werden kann. Das Verhalten der einzelnen Thalliumlinien ist in Fig. 3 veranschaulicht, wo die Intensität der Spektrallinien als Funktion des Druckes in einem Koordinatensystem aufgetragen ist. Es ist dazu zu bemerken, daß die Kurven keine streng quantitativen Schlüsse zulassen, vielmehr nur den Verlauf der Intensität qualitativ wiedergeben. Sie sind gewonnen, indem die photographischen Schwärzungen einer größeren Zahl von Aufnahmen mit dem Hartmannschen Photometer ermittelt wurden; aus den Schwärzungen wurde dann die Intensität erschlossen. Da jedoch nicht auf jede Platte eine Schwärzungsskale für die verschiedenen Wellenlängen angebracht werden konnte, so können die Resultate nicht genau sein. Sehen wir von dem verschiedenen Verhalten der Linien zunächst ab, so läßt sich das allgemeine Resultat

der starken Zunahme und allmählichen Abnahme der Thalliumfluoreszenz im Gegensatz zur stetigen Abnahme der Quecksilberresonanz nur dadurch verstehen, daß man folgendes annimmt: Stöße zweiter Art mit Argon hindern bei genügend großem Argondruck das Quecksilber am Ausstrahlen der Resonanzlinie 2536,7, indem sie es in den energetisch benachbarten $2\,p_3$-Zustand übergehen lassen. In diesem metastabilen Zustand vermag das Quecksilber viele Zusammenstöße mit Argon zu ertragen, ohne in einen niedrigeren Quantenzustand überzugehen; dagegen muß ein Zusammenstoß des Quecksilbers im $2\,p_3$-Zustand mit Thallium fast immer einen Übergang der Energie auf das Thalliumatom hervorrufen. Für die verschiedene Empfindlichkeit der einzelnen Spektrallinien des Thalliums gegen Druck

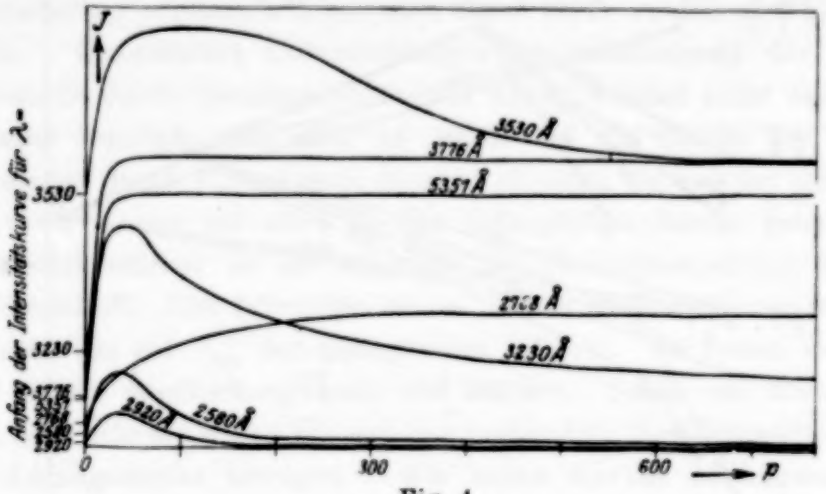


Fig. 4.

läßt sich bei Betrachtung des Serienschemas (Fig. 4) wohl ein Grund angeben. Es ergibt sich nämlich, daß im allgemeinen die Spektrallinien, die zu ihrer Anregung weniger Energie bedürfen, mit wachsendem Druck an Intensität nur wenig oder gar nichts wieder verlieren, nachdem sie ihre maximale Helligkeit erreicht haben. Diejenigen Linien jedoch, die eine größere Anregungsenergie haben, verlieren an Intensität, sobald der Argondruck über einige 20 bis 30 mm steigt. Man wird daher daran denken, daß niedrigere Anregungsstufen des Tl aus den höheren bei Argonzusammenstößen entstehen. Wird Stickstoff als Zusatzgas verwendet, so ist das Verhalten der Thalliumfluoreszenz ähnlich dem soeben bei Argonzusatz beschriebenen, nur sind die Helligkeitszunahmen nicht ganz so groß; das Maximum scheint ein klein wenig früher erreicht zu sein. Ein weiterer Unterschied gegen Argonzusatz besteht darin, daß alle Linien nach einem Maximum ihre Intensität bei weiter steigendem Stickstoffdruck wieder an Helligkeit verlieren. Das Verhalten läßt sich wieder-

geben, indem man annimmt, daß das angeregte Quecksilber im $2p_3$-Zustand gegen Stickstoff empfindlicher ist als gegen Argon, und daß auch der $2p_3$-Zustand Zusammenstöße mit Stickstoff weniger aushält als solche mit Argon. Beschreiben wir schließlich das Verhalten der sensibilisierten Fluoreszenz bei Wasserstoffzusatz, so sehen wir, daß hier die Thalliumfluoreszenz in gleicher Weise geschwächt wird wie die Quecksilberresonanz, wobei jedoch auch hier das Verhalten der einzelnen Spektrallinien typische Verschiedenheiten zeigt, entsprechend den Unterschieden bei Stickstoff- und Argonzusatz.

Aus den vorstehenden Experimenten können wir ferner noch einen allgemeineren Schluß über den Gang der Ausbeute an Stößen zweiter Art ziehen, die angeregte Tl-Atome bei Zusammenstößen mit Argon, Stickstoff und Wasserstoff erfahren. Er lautet, daß der Gang derselbe ist wie beim $2p_3$-Zustand des Quecksilbers, Argon ergibt eine kleine Ausbeute, Stickstoff eine größere, Wasserstoff eine sehr große. Im allgemeinen scheint jedoch die Ausbeute bei Thallium kleiner zu sein als bei dem $2p_3$-Zustand des Quecksilbers, was mit der längeren Lebensdauer dieses Zustandes (vgl. W. Wien, Ann. d. Phys. **73**, 483, 1924) zusammenhängen mag. Der theoretische Grund hierfür ist vielleicht darin zu suchen, daß die Linie $1{,}5\,S - 2p_3$ beim Quecksilber eine Kombinationslinie zwischen dem Einfachliniensystem und dem Triplettsystem ist und daher eine kleinere Übergangswahrscheinlichkeit besitzt.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Elemente Indium, Antimon und Arsen in sensibilisierter Fluoreszenz untersucht. Es gelingt, Indium auf diese Weise anzuregen, während Antimon und Arsen keine Fluoreszenz zeigen.

2. Der Einfluß von Gaszusätzen auf die sensibilisierte Fluoreszenz von Thallium wird beobachtet. Es wird versucht, die Resultate auf Grund der Serienschemata der Atome zu deuten.

Ein Teil der benutzten Apparate war aus Mitteln beschafft, die Herrn Prof. Franck vom Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt war; hierfür möchten wir unsern besten Dank aussprechen.

Ich möchte nicht versäumen, Herrn Prof. Franck für sein stetiges Interesse auch an dieser Stelle noch einmal meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Göttingen, II. Phys. Institut der Universität, August 1924.

Intensitätsmarken auf photographischen Platten.

Von **G. Hansen** in Jena.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 17. September 1924.)

Das Schwärzungsgesetz einer photographischen Platte hängt ab von ihrer Herkunft und der Behandlungsweise. Will man auf photographischem Wege eine Intensitätsverteilung quantitativ wiedergeben, so muß man auf ein und derselben Platte neben dem zu untersuchenden Bilde eine Folge von Vergleichsmarken anbringen. Zur Erzeugung der Marken soll lediglich die Intensität des Lichtes variiert werden, und zwar in einer sicher meßbaren Weise. Alle übrigen Faktoren, welche das Schwärzungsgesetz beeinflussen, wie Farbe, Strahlengang, Belichtungsdauer, müssen für alle Marken und das zu untersuchende Bild übereinstimmen.

Eine exakte Methode zur Herstellung von Intensitätsmarken rührt von P. P. Koch [1]) her. Sie besteht darin, daß das gleiche optische System, welches das zu untersuchende Bild entworfen hat, eine kleine, gleichmäßig leuchtende Fläche auf die photographische Platte abbildet, und zwar mehrfach mit verschieden großer, genau meßbarer Öffnung. War die Öffnung gleichmäßig von Licht erfüllt, so sind die Intensitäten, mit denen die Marken erzeugt wurden, der jeweiligen Größe der Blende proportional. Voraussetzung ist hier, daß die Lichtquelle ihre Intensität nicht ändert. Da die Marken nacheinander hergestellt werden, nimmt die gesamte Aufnahme eine beträchtliche Zeit in Anspruch, falls die Expositionszeit für das eigentliche Bild bereits erheblich war. Über sehr lange Zeiten ist eine Lichtquelle aber schwer konstant zu halten, auch kann sich die photographische Platte unter Umständen verändern. Statt die Intensität des Lichtes durch Aperturänderung zu regeln, könnte man auch, wie es in der subjektiven Photometrie üblich ist, Nicols verwenden.

Andere Verfahren beruhen auf der Verwendung absorbierender Mittel zum Herabsetzen der Lichtintensität [2]). Sie haben den Vorzug, daß die Marken gleichzeitig hergestellt werden können, daß demnach die Konstanz der Lichtquelle keine ausschlaggebende Rolle spielt und die Belichtungszeit entweder gar nicht oder nur auf das Doppelte verlängert wird. Ein

[1]) Ann. d. Phys. **30**, 841, 1909.
[2]) O. Oldenberg, ebenda **67**, 253, 1922.

Hauptnachteil besteht in dem Umstande, daß das Absorptionsvermögen für jede Wellenlänge bestimmt werden muß. Es treten außerdem an Planplatten leicht Interferenzerscheinungen auf [1]) und, wenn man trübe Medien (photographische Schichten) verwendet, ist mit der Abhängigkeit des Absorptionsvermögens vom Strahlengang zu rechnen.

Häufig hat man die meßbare Änderung der Intensität durch die leicht zu bewirkende Änderung der Belichtungszeit ersetzt. Derartige Verfahren können keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen, da die Belichtungszeit in das Schwärzungsgesetz eingeht, auch wenn die Lichtmenge konstant bleibt.

Im folgenden teile ich ein Verfahren zur Erzeugung von Intensitätsmarken mit, das meines Wissens noch nicht beschrieben wurde. Es

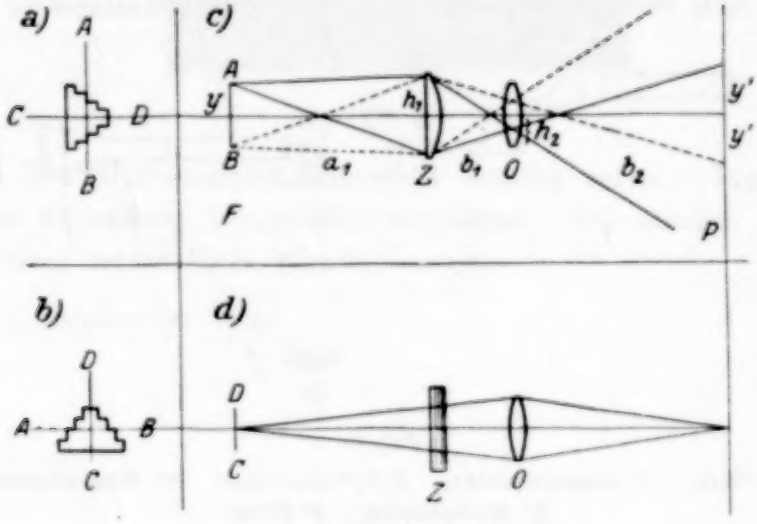


Fig. 1.

lassen sich nach diesem Verfahren eine beliebige Anzahl von Intensitätsmarken von beliebig wählbaren und genau zu bestimmenden Intensitätsverhältnissen mit einer einzigen Belichtung herstellen. Dabei sind die Intensitätsverhältnisse von der Farbe des Lichtes und von der Konstanz der Lichtquelle völlig unabhängig.

Das Prinzip ist in Fig. 1 dargestellt. Diese zeigt in 1 c und 1 d den Strahlengang in zwei zueinander senkrechten Ebenen, wobei um die optische Achse gedreht wurde. 1 a ist gegen 1 c um AB als Achse, 1 b gegen 1 d um DC gedreht und gibt die Form und Stellung der leuchtenden Fläche F an. Diese leuchtende Fläche möge durch die Linse O

[1]) Füchtbauer, Ann. d. Phys. **71**, 209, 1923.

auf eine Ebene P abgebildet werden. Bringt man jetzt zwischen F und O eine Zylinderlinse Z von kurzer Brennweite so, daß F und O in bezug auf Z konjugiert sind (Fig. 1 c), und orientiert man Z so, daß in der durch CD und die optische Achse definierten Ebene die Brechkraft von Z verschwindet (Fig. 1 d), so entstehen in P vier nebeneinander liegende Streifen parallel AB, entsprechend den vier Stufen in F. Längs jedes dieser Streifen ist die Helligkeit bis zu einer gewissen Entfernung y' von der optischen Achse konstant, über y' hinaus tritt Abschattung durch die Linsenränder ein. Die Helligkeit der Streifen ist von $+y'$ bis $-y'$ proportional der Länge der entsprechenden Blendenausschnitte in F, da die Öffnungswinkel der in P zur Wirkung gelangenden Lichtbüschel eben diesen Ausschnitten proportional sind.

Bei gegebenen Brennweiten und Abständen der Linsen und Ebenen berechnen sich für ein bestimmtes y' die Öffnungshalbmesser h_1 und h_2

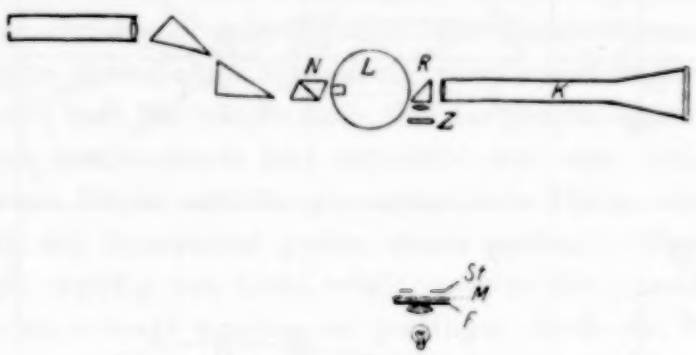


Fig. 2.

N Nicol, *L* Lummerplatte, *Z* Zylinderlinse, *St* Stufenblende, *M* Mattscheibe, *F* Filter.

von Z und O, welche mindestens eingehalten werden müssen, damit keine Abschattung eintritt, nach den folgenden Formeln:

$$h_2 \geqq y\frac{b_1}{a_1} \quad \text{und} \quad h_1 \geqq h_2 + \frac{b_1}{b_2}\left[y' + \left(1 - \frac{b_2}{f_2}\right)h_2\right],$$

wenn f_2 die Brennweite von O ist. Das Licht, mit welchem die Stufenblende beleuchtet wird, braucht nicht streng monochromatisch zu sein. Die Plattenkonstanten, besonders der Schwarzschildsche Exponent und die Steilheit, hängen zwar von der Wellenlänge ab [1]), ändern sich aber relativ langsam. Es ist für fast alle Teile des Spektrums möglich, hinreichend streng auswählende Lichtfilter zu finden. Wo dies nicht möglich

[1]) Becker und Werner, ZS. f. wiss. Phot. **5**, 382, 1907.

ist, kann man auch einen Monochromator zur Beleuchtung der Stufenblende verwenden. Eine Anordnung, in welcher die angegebene Methode verwirklicht ist, zeigt Fig. 2. Das Reflexionsprisma R wird eingeschaltet,

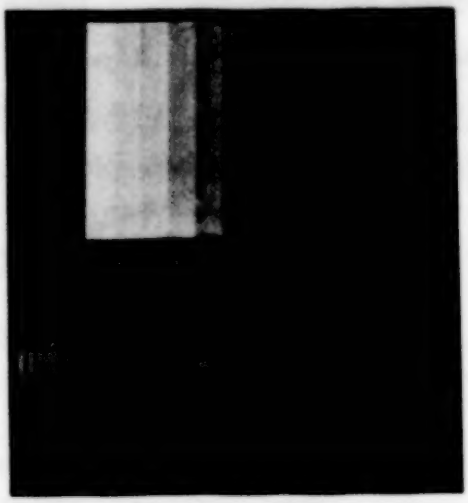


Fig. 3.

wenn die Intensitätsmarken hergestellt werden sollen. Fig. 3 ist eine mit dieser Anordnung hergestellte Aufnahme. Die Marken (oben) sind hier mit einer zehnstufigen Blende erzeugt.

Jena, September 1924.

Über die Änderung des logarithmischen Dekrements eines physikalischen Pendels.

Von **David Bean** in Kapstadt.

Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 17. September 1924.)

In der elementaren Theorie der gedämpften Schwingungen wird es im allgemeinen als feststehend angenommen, daß der Widerstand der Geschwindigkeit proportional ist; hieraus wird gefolgert, daß das logarithmische Dekrement konstant sei, vorausgesetzt, daß auch die Schwingungsperiode des Pendels konstant bleibt.

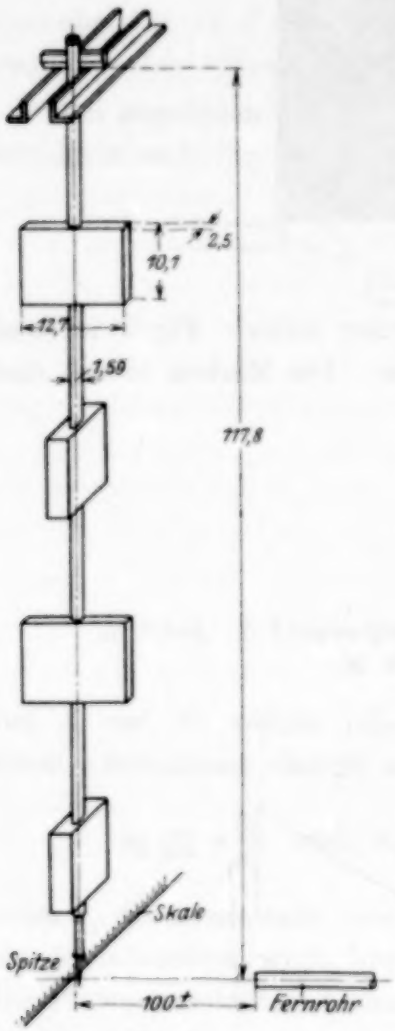


Fig. 1.
Maße in Zentimeter.

Bei Laboratoriumsversuchen findet man, daß das logarithmische Dekrement nicht konstant ist, sondern daß es sich mit der Amplitude der Bewegung ändert und daß diese Änderung viel größer ist, als man sie aus der Änderung der Periode des Pendels mit der Amplitude herleiten kann. Diese Änderung der Periode mit der Amplitude beträgt bei einer Amplitude von 0,125 Einheitswinkel[1]) nur $^1/_{1000}$, während die Änderung des logarithmischen Dekrements beträchtlich größer ist.

Um die Änderung des logarithmischen Dekrements mit der Amplitude zu ermitteln, wurde das nachstehend beschriebene Pendel benutzt (Fig. 1). Vier ähnliche rechtwinklige Klötze von gleicher Masse, welche genau auf die Pendelstange passen, werden darauf durch Klemmschrauben festgehalten, die ihrerseits in Rillen angreifen. Nach Lösen der Schrauben konnten die Klötze um rechte Winkel gedreht werden, ohne dabei ihre Entfernung zur Achse des

[1]) Einheitswinkel ist der Winkel, dessen Bogen gleich dem Radius ist (57,296°); englisch „radian".

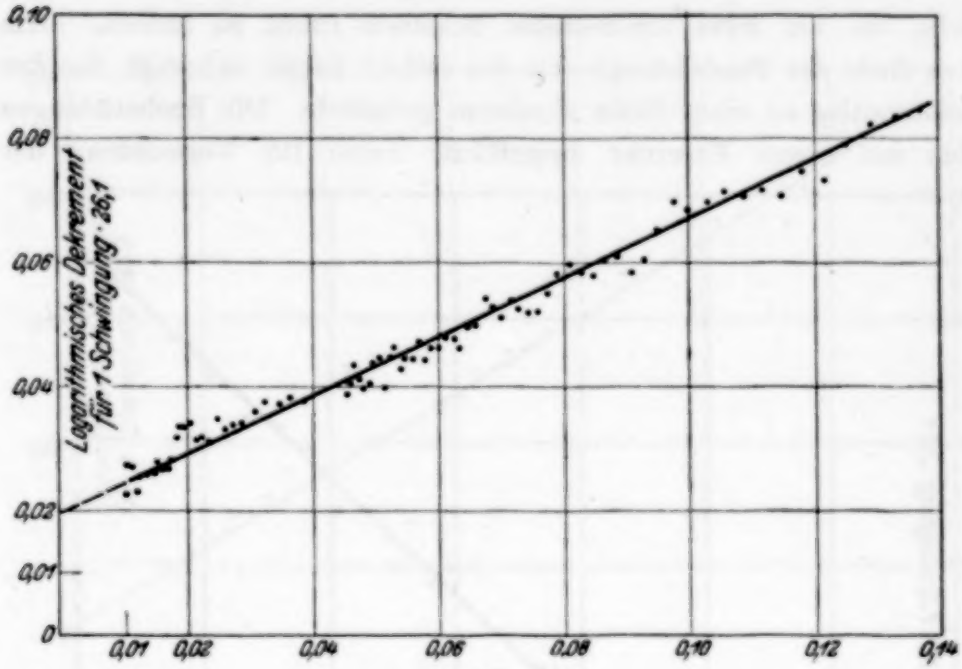


Fig. 2.

Amplitude in Einheitswinkel.

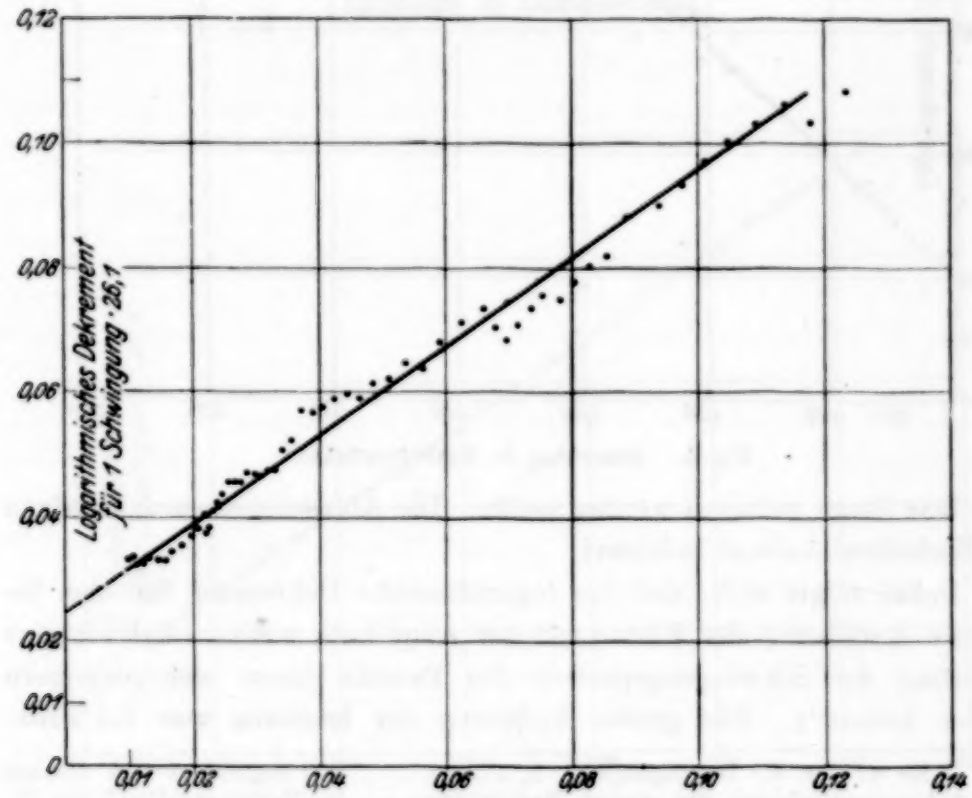


Fig. 3.

Ausschlag in Einheitswinkel.

Pendels, die auf zwei horizontalen Schienen ruhte, zu ändern. Am unteren Ende der Pendelstange war ein spitzer Zeiger befestigt, der den Pendelausschlag an einer Skale abzulesen gestattete. Die Beobachtungen wurden mit einem Fernrohr ausgeführt, wobei für Vermeidung der

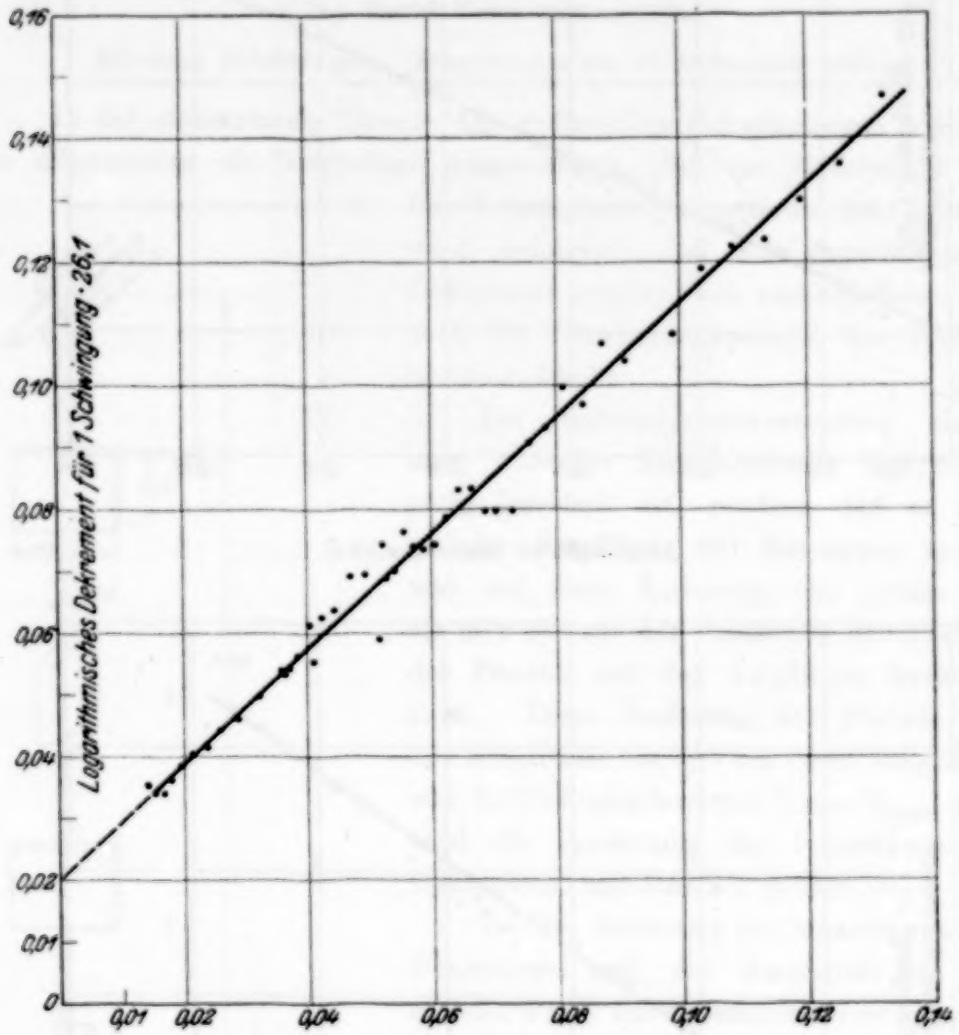


Fig. 4. Ausschlag in Einheitswinkel.

Parallaxe Sorge getragen werden mußte. Die Ablesungen wurden sodann auf Einheitswinkelmaß reduziert.

Dabei zeigte sich, daß das logarithmische Dekrement für eine bestimmte Anordnung der Klötze mit der Amplitude wuchs, obgleich eine Änderung der Schwingungsperiode des Pendels kaum wahrgenommen werden konnte[1]). Die größte Änderung der letzteren war 0,1 Proz.,

[1]) Es wurden die Durchgänge 0, 5, 10, 15, . . ., 100 registriert und hieraus — mit Vernachlässigung der ersten Beobachtung — die Zeitintervalle 5 bis 55, 10 bis 60, . . ., 50 bis 100 abgeleitet; dann wurden die Messungen für eine andere Amplitude wiederholt.

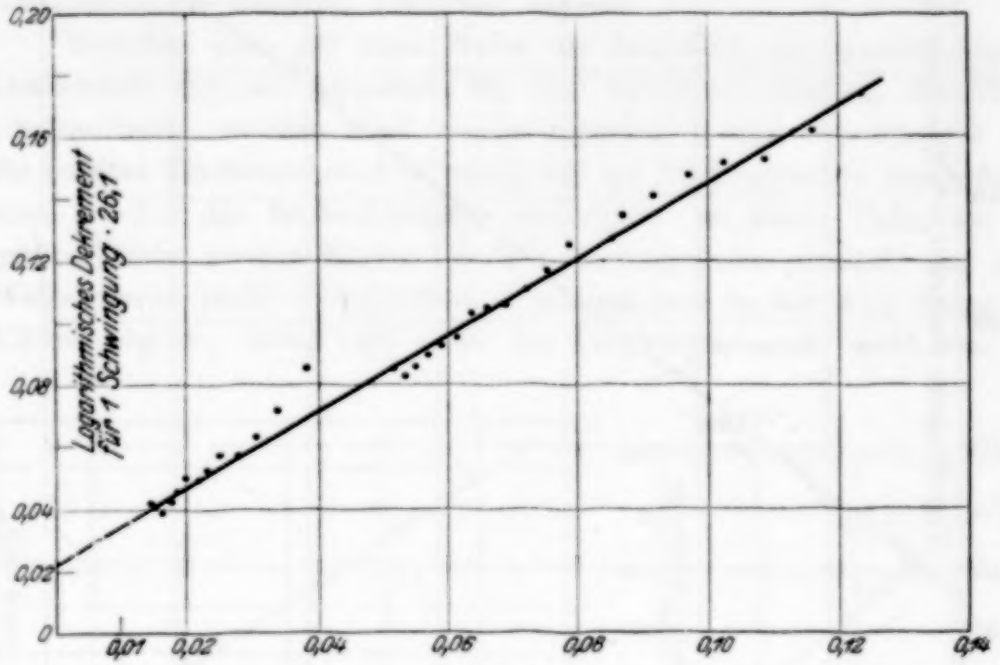


Fig. 5.

Amplitude in Einheitswinkel.

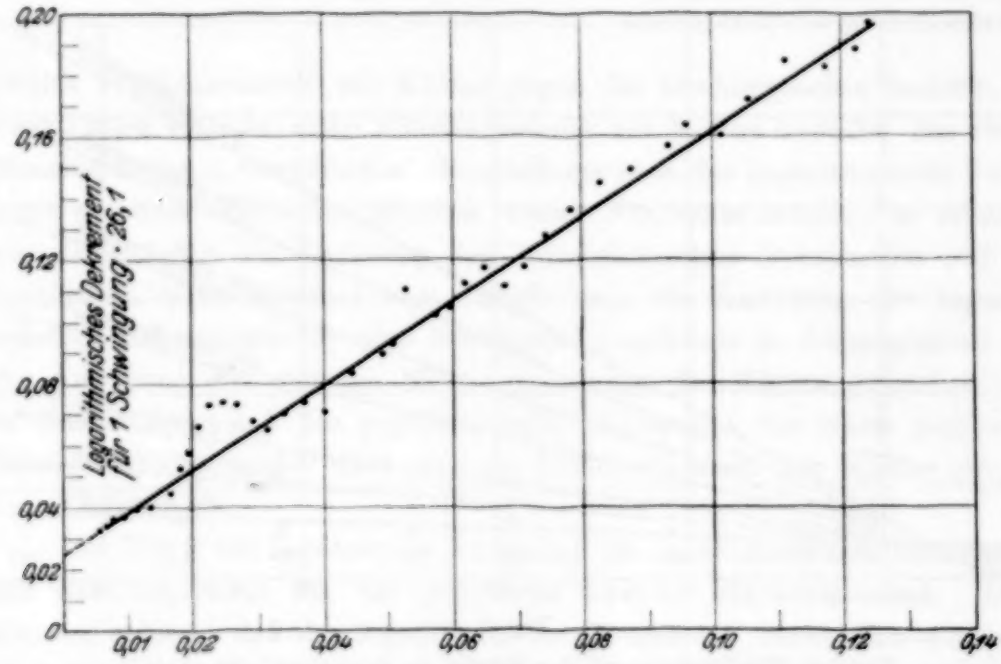


Fig. 6.

Amplitude in Einheitswinkel.

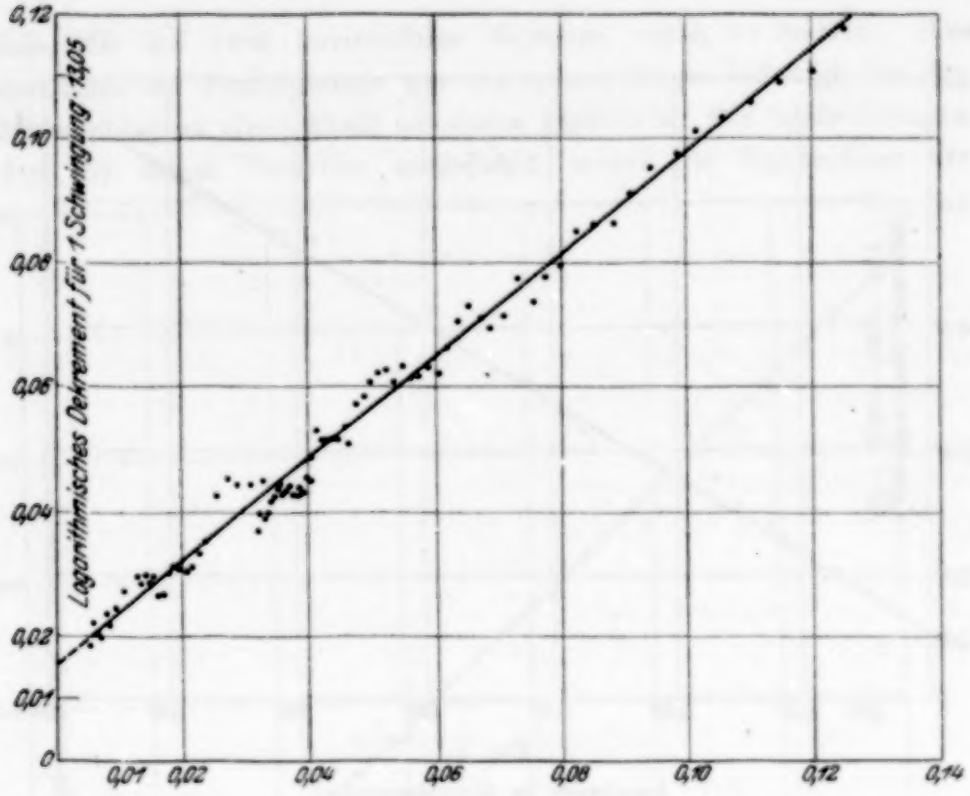


Fig. 7.

Ausschlag in Einheitswinkel.

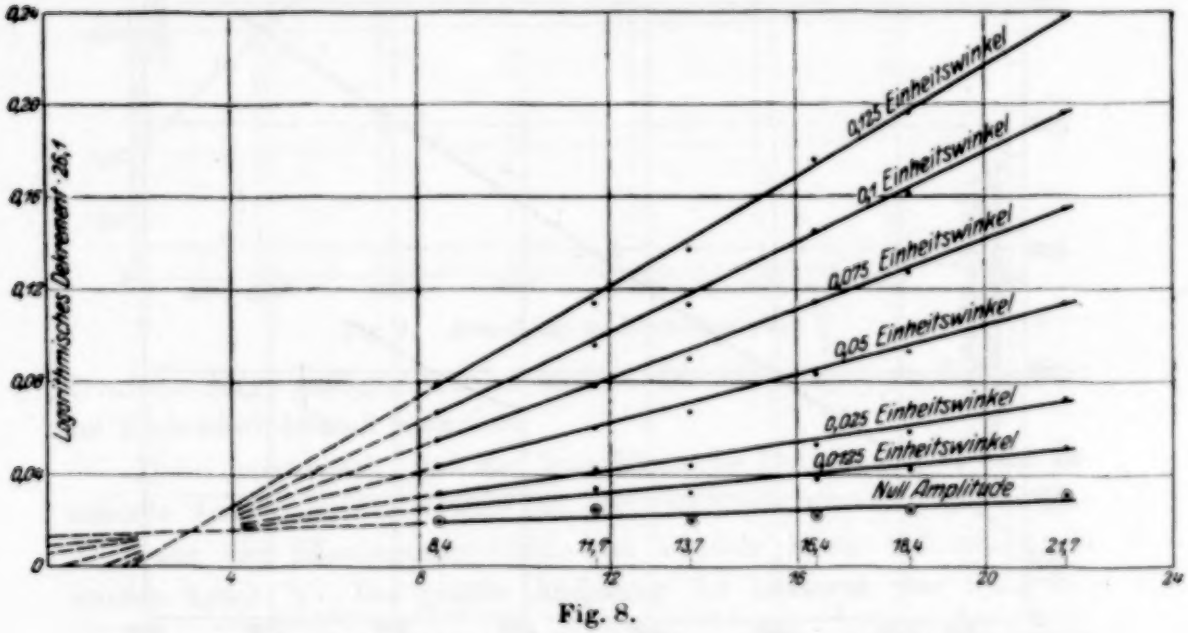


Fig. 8.

Zweites Flächenmoment der Klötze in bezug auf die Achse (ohne Pendelstange, Spitze usw.) in $cm^4 \cdot 10^5$.

während sich das logarithmische Dekrement für den gleichen Satz von Amplituden um mehr als 100 Proz. änderte.

Nachdem man auf diese Weise die Änderung des logarithmischen Dekrements mit der Amplitude für eine bestimmte Stellung der Klötze erhalten hatte, wurden diese anders angeordnet, und zwar so, daß sich ihr zweites Flächenmoment in bezug auf die Drehungsachse vergrößerte; dann wurden die Beobachtungen wiederholt. In jedem Falle war die größte Fläche zweier Klötze der Schwingungsebene parallel; auf diese Weise waren sechs verschiedene Kombinationen in der Anordnung der Klötze möglich, wobei sich nicht das Trägheitsmoment, wohl aber das

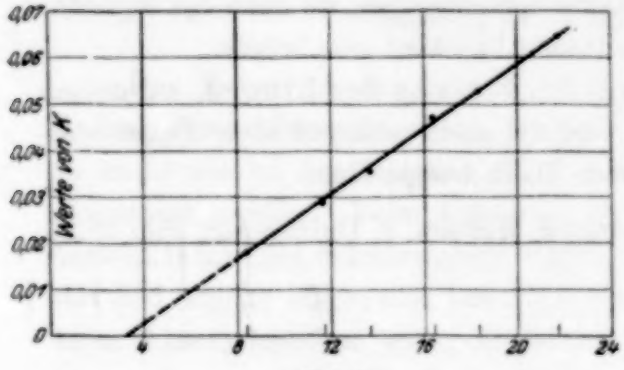


Fig. 9.
Zweites Flächenmoment der Klötze in $cm^4 . 10^5$.

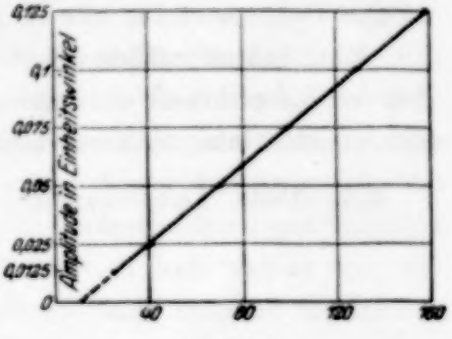


Fig. 10.
Gradienten der Linien von Fig. 8, multipliziert mit einer Konstanten.

zweite Flächenmoment der Klötze gegen die Drehungsachse änderte. In zwei Fällen war das erste Flächenmoment der Klötze dasselbe, das zweite Moment dagegen verschieden. Beobachtete man das logarithmische Dekrement für diese Fälle des gleichen ersten Flächenmomentes, so erkannte man leicht, daß die Änderung des logarithmischen Dekrements mit der Amplitude nicht dieselbe war. Stellt man die Änderung des logarithmischen Dekrements für eine bestimmte Amplitude in Abhängigkeit von der Änderung des zweiten Flächenmomentes der Klötze graphisch dar, so findet man, daß das logarithmische Dekrement für einen gegebenen Bereich des Apparates dem zweiten Flächenmoment der Klötze proportional ist.

Die Fig. 2 bis 7 geben die Änderung des logarithmischen Dekrements mit der Amplitude für ein gegebenes zweites Flächenmoment. Diese Kurven zeigen, daß das logarithmische Dekrement durch den Ausdruck $H + K\Theta$ dargestellt werden kann, wo Θ die Amplitude, H und K Konstante bedeuten.

Fig. 8 gibt die Änderung des logarithmischen Dekrements für bestimmte Amplitudenbereiche, Fig. 9 die Werte von K in Abhängigkeit von dem zweiten Flächenelement der Klötze. Fig. 10 endlich stellt die Gradienten der Linien der Fig. 8 dar.

Aus den Fig. 8 und 9 ersieht man, daß das logarithmische Dekrement dem zweiten Flächenmoment der Klötze proportional ist, und daß es sich mit der Amplitude ändert.

Ich bedauere, daß es mir infolge meiner Abreise aus Südafrika nicht mehr möglich ist, die Änderung des logarithmischen Dekrements für kleinere Werte des zweiten Flächenmoments der Klötze als $8{,}4 \cdot 10^5\,\mathrm{cm}^4$ näher zu untersuchen. Es würde interessant sein, festzustellen, ob sich die Kurven in der Tat in dem Punkte 3,1 schneiden, wo dann das logarithmische Dekrement für alle Amplituden konstant sein würde.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. J. S. van der Lingen, auf dessen Rat ich diese Arbeit unternahm und der mich während ihrer Dauer vielfach unterstützte, meinen wärmsten Dank aussprechen.

Kapstadt, Laboratorium f. angew. Mathem. d. Universität, Juli 1924.

Über eine Absorptionslinie des Jodatoms.

Von **Chr. Füchtbauer, F. Waibel** und **E. Holm** in Rostock.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 25. September 1924.)

Bei 2062,1 Å.-E. wird eine Absorptionslinie des Jodatoms gefunden, was durch Verbreiterung der sehr scharfen Linie mittels Argon erleichtert wird. Ferner wird ein bei höherer Temperatur erscheinendes Absorptionsbandenspektrum des Sauerstoffs aufgelöst erhalten. Es wurde von etwa 1930 Å.-E. an (Absorption schon bei Zimmertemperatur) bis über 2210 Å.-E. hinaus photographiert, indem es bei bis 1050° fortschreitender Erhitzung überall intensiver wurde und sich bis zu immer längeren Wellen verfolgen ließ.

Das Entwirren der Spektren der Nichtmetalle würde durch Auffindung ihrer Absorptionsserien sehr erleichtert, doch gelingt diese nicht so leicht wie bei den Metallen. Z. B. müssen die Halogene erst in Atome dissoziiert werden. Beim Aufsuchen der ersten Absorptionslinie des Jods besteht ferner die Schwierigkeit, daß in dem betreffenden Spektralgebiet das Jod starke allgemeine bzw. Bandenabsorption hat, welche eine einzelne Absorptionslinie völlig verdecken würde, auch entgeht die letztere wegen ihrer geringen Breite leicht der Beobachtung, denn Spektroskope höchsten Auflösungsvermögens stehen im Ultraviolett bei etwa 2000 Å.-E. kaum zur Verfügung. Schließlich besitzt die Luft in diesem Gebiet ein vom Sauerstoff herrührendes Absorptionsspektrum, das erst bei Erhitzung etwa von 500° an erscheint[1]) und bei den zur Dissoziation des Jods nötigen Temperaturen die Beobachtung erschwert. Diese Linien bzw. Banden verfolgten wir von etwa 2210 Å.-E. an bis 1930 Å.E. Nach dem kurzwelligeu Ende waren sie offenbar nur durch unsere Apparatur begrenzt. In Fig. 2 zeigt das Spektrum *e* ein kleines Stück dieser Sauerstoffbanden, aufgenommen bei 1050°.

Mit Rücksicht auf dieses Luft-Absorptionsspektrum mußte bei der Erhitzung des Jodrohres dafür gesorgt werden, daß nicht vor und hinter der Röhre merkliche Luftstrecken mit erhitzt wurden.

Nach Berücksichtigung aller dieser Umstände fanden wir im hocherhitzten Joddampf eine Absorptionslinie bei 2062,1 Å.-E. Daraus berechnet sich eine Anregungsspannung von 5,99 Volt.

---

[1]) In einer weiteren Arbeit soll ausführlicher über dieses Absorptionsspektrum berichtet werden. Über eine lichtelektrische Messung der nichtaufgelösten Absorption vgl. v. Wartenberg, Phys. ZS. **11**, 1168, 1910.

Versuchsanordnung. Ein 70 mm langes Quarzglasrohr mit aufgeschmolzenen Quarzglasplatten befand sich in einem kleinen elektrischen Ofen, der aus einer Elementenzelle hergestellt war. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement aus Platin-Platinrhodium in der Mitte des Ofens gemessen. Das Quarzrohr hatte einen seitlichen Ansatz, der in ein Becherglas mit Wasser tauchte. Im Ansatzrohr befand sich Jod, dessen Dampfdruck durch die Temperatur des Wassers unabhängig von der Temperatur des Ofens variiert werden konnte. Durch eine übergeschobene, elektrisch geheizte Drahtspirale wurde erreicht, daß die Temperatur des Rohrstückes zwischen Wasserbad und Ofen über derjenigen des Wasserbades lag, so daß dort keine Kondensation von Jod eintreten konnte.

Die Anordnung von Röhre und Ofen zeigt die schematische Fig. 1. Der Ofen umgab die Röhre so eng als möglich. Die Bewicklung aus Chromnickeldraht befand sich innerhalb (statt wie gewöhnlich außerhalb) des Ofenrohres und schloß ungefähr mit den Röhrenenden ab. Die Endflächen der Röhre waren dicht mit Asbest bedeckt, in welchen nur die zwei kleinen Löcher für die Durchsicht geschnitten waren. Daher konnte keine heiße Luft von der Wicklung nach den Endflächen gelangen. Infolgedessen sank an der vom Licht durchsetzten Stelle der Endplatten der Quarzröhre die Temperatur sehr plötzlich unter die zur Erzeugung der Luftbanden nötige Temperatur. Natürlich kann bei dieser zur Abkürzung der miterhitzten Luftstrecken gewählten Anordnung die Temperatur der absorbierenden Jodschicht erheblich unter der nahe an der Wicklung gemessenen liegen. Deshalb möchten wir den Temperaturangaben nicht absolute Bedeutung, sondern nur relative (Kennzeichnung der Änderungen der Jodtemperatur) beimessen.

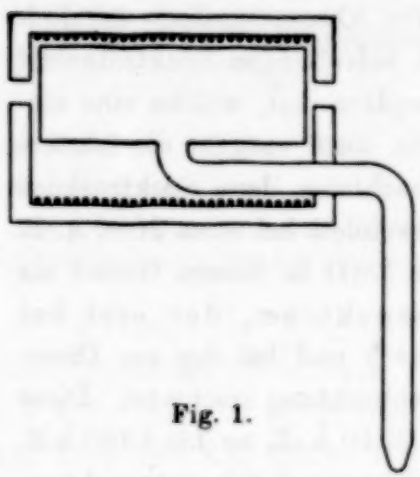


Fig. 1.

Würde man nun der sehr schmalen Jodlinie die zur Wahrnehmung in Absorption erforderliche Breite durch erhöhten Joddampfdruck geben, so würde, wie wir uns überzeugten, die Absorption der Jodmoleküle viel zu stark werden. Deshalb erteilen wir der Linie die nötige Breite durch eine Argonfüllung von 3 Atmosphären Druck bei der Versuchstemperatur.

Die Lichtquelle war ein sehr kräftiger Zinkfunke in einem kurzen Schwingungskreis mit etwa 0,17 Mikrofarad Kapazität und möglichst

kleiner Selbstinduktion. Zur Aufladung diente ein mit Wechselstrom betriebener Resonanzinduktor der Firma Boas, Berlin. Der Funke wurde durch einen Quarz-Flußspat-Achromat von 25 cm Brennweite in die Jodröhre und durch einen zweiten ebensolchen auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Der Spektrograph ist im Institut gebaut und besitzt ein Cornuprisma, dessen zwei Teile ohne Kitt vereinigt sind, sowie zwei Quarzobjektive von 50 mm Durchmesser und 700 mm Brennweite im benutzten Spektralgebiet. Optik und Spalt sind in vorzüglicher Beschaffenheit von der Firma Zeiss geliefert. Die Dispersion in der Gegend von 2062 beträgt 2,99 Å.-E. pro Millimeter. Zur Aufnahme dienten nach Schumanns Vorschrift gefertigte Platten. Die Belichtungszeit betrug etwa 15 Minuten, war aber wesentlich mitbedingt durch die Beschaffenheit der Quarzplatten am Ende der Röhre.

Ergebnisse. Erhitzt man das Wasserbad auf 50 bis 60° und den Ofen auf etwa 1050°, wodurch das Jod, insbesondere in Anbetracht seines geringen Partialdruckes, weitgehend in Atome dissoziiert wird, so sieht man eine schmale Absorptionslinie des Jods bei 2062,1 Å.-E. Auf den Aufnahmen erscheinen, durch einen viel schwächeren kontinuierlichen Grund verbunden, die verbreiterten Zinklinien, teilweise in Selbstumkehr; darunter ist sehr intensiv und stark verbreitert die Zinklinie 2062,57 Å.-E. mit ihrer schmäleren Selbstumkehrlinie. Dicht neben dieser Zinkumkehrlinie nach kürzeren Wellen zu zeigen dann die Aufnahmen mit heißem Ofen eine Absorptionslinie des Jods. Ihre Wellenlänge bestimmten wir aus ihrem Abstand von einer anderen Zinkumkehrlinie 2064,93, die viel schärfer ist als jene. Aus dem Abstand 2,83 Å.-E. folgt die Wellenlänge 2062,1 $\pm$ 0,1 Å.-E. für unsere Jodlinie [1]). Doch ist die Genauigkeit der Angabe 2062,1 davon abhängig, wie genau die dem Paschen-Götze entnommene Wellenlänge der Zinklinie 2064,93 für die Zink-Umkehrlinie zutrifft. Die Jodlinie hat der Größenordnung nach eine Breite von 0,03 mm, also etwa 0,1 Å.-E.

Über die Bandenabsorption des Jods in der Gegend 206 mμ beobachteten wir [2]) mit einem 25 cm langen evakuierten Quarzrohr folgendes: Wenn man den Dampfdruck des Jods konstant auf einigen Millimetern

[1]) O. Oldenberg (ZS. f. Phys. **18**, 7, 1923) erhielt mit elektrischer Entladung eine starke Emissionslinie des Jods bei 2064 Å.-E. Ob dieselbe nach den Fehlergrenzen mit unserer Absorptionslinie identisch sein kann, können wir nicht sicher sagen, doch scheint es nicht ausgeschlossen.

[2]) Ein analoges Verhalten beobachtete im sichtbaren Gebiet Konen, Wied. Ann. **65**, 257, 1898.

erhält, die Temperatur des Ofens aber verändert, steigt bis zu einer gewissen vom Joddruck etwas abhängigen Temperatur (z. B. bei 1,6 mm etwa 450°) die Bandenabsorption des Jods. Bei weiter steigender Temperatur nimmt sie wieder ab, so daß sie bei 1050° die Beobachtung der Jodlinie nicht mehr störte.

Wir reproduzieren in Fig. 2 einige Aufnahmen. Es sind sechsfache Vergrößerungen der Originalplatten, und zwar Positive, also Absorptionslinien dunkel.

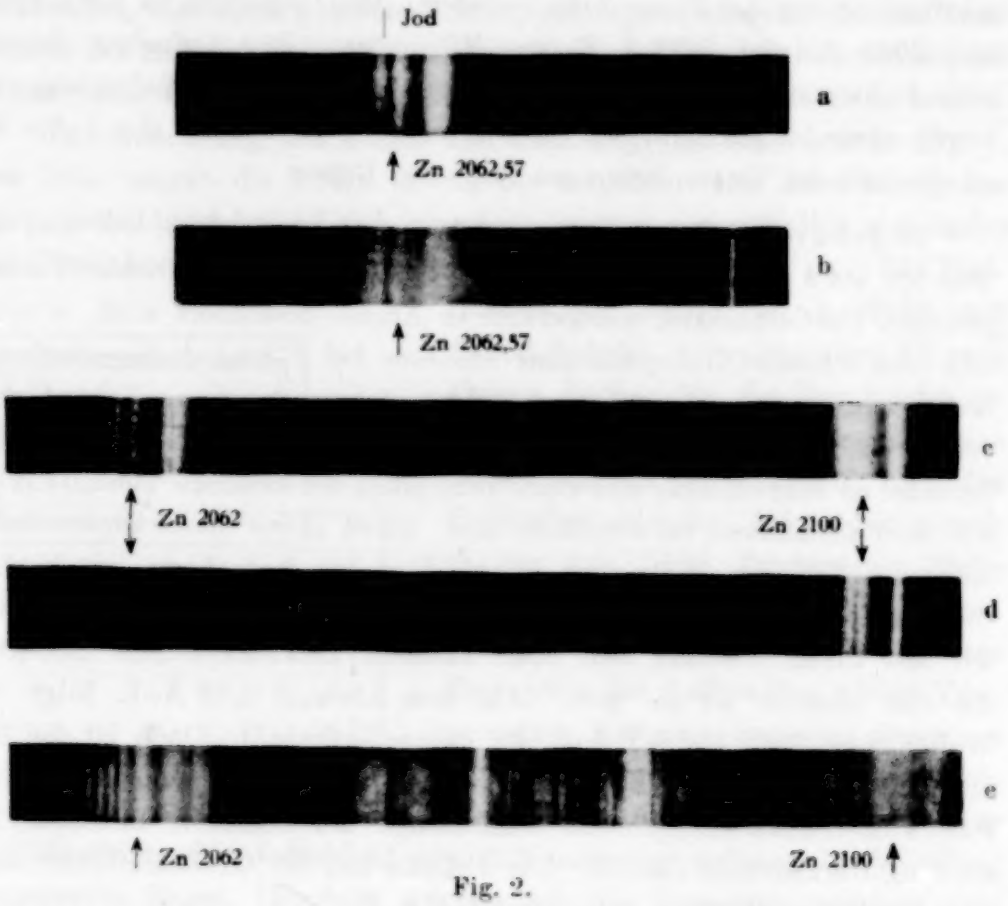


Fig. 2.

Aufnahme *a* zeigt die Jodabsorptionslinie 2062,1, durch einen darüberbefindlichen Strich gekennzeichnet. Sie erscheint auf dem Grunde der verbreiterten Zinklinie dicht neben der dickeren Zinkabsorptionslinie 2062,57. Temperatur im Ofen 1050°, Temperatur des Wasserbades 55°, entsprechend einem Joddampfdruck von etwa 3 mm.

Aufnahme *b*: Ofen unverändert, Ansatz in fester Kohlensäure. Die Absorptionslinie 2062,1 ist vollkommen verschwunden, was beweist, daß sie bei den Bedingungen von *a* wirklich von Jod hervorgerufen war.

Aufnahme *c* und *d* zeigen an einem ein wenig größeren Stück des Spektrums die Veränderung, welche beim Abkühlen des Ofens eintritt. Wasserbad wie bei *a* und *b*; Ofen 835° bei *c* und 540° bei *d*. Bei abnehmender Temperatur verschwindet die Jodlinie, dafür tritt allgemeine Absorption durch Jodmoleküle ein [1]).

Diese allgemeine Absorption läßt bei der Aufnahme *d* bereits die ganze Spektralgegend um 206 mμ trotz kräftiger Belichtung verschwinden. An dem Verschwinden der Jodlinie 2062,1 bei sinkender Temperatur (Aufnahme *c*, bei welcher der Zinkuntergrund an dieser Stelle noch stark genug ist, um sie, wenn sie vorhanden wäre, als dunkle Linie sichtbar zu machen) erkennt man, daß die Linie wirklich dem dissoziierten Jod angehört.

Aufnahme *e* zeigt ein kleines Stück des erst bei hoher Temperatur auftretenden Absorptions-Bandenspektrums der Luft, aufgenommen bei 1050°.

Zu der Arbeit wurden Apparate und Mittel verwendet, die mit Unterstützung der Notgemeinschaft, der Helmholzgesellschaft und des Elektrophysikausschusses beschafft waren. Wir möchten dafür auch an dieser Stelle unseren wärmsten Dank abstatten.

Rostock, Physikalisches Institut der Universität, September 1924.

---

[1]) In einer kürzlich erschienenen vorläufigen Notiz (Naturwissensch. **12**, 578, 1924) teilen Gerlach und Gromann mit, daß sie die von einem Geisslerrohr gelieferte Jodemissionslinie 2063 Å.-E. auslöschen konnten, indem sie ihr Licht durch eine evakuierte Quarzröhre schickten, die Jod z. B. von 150° (300 mm Druck) enthielt. Wie aus obigen Aufnahmen *c* und *d* ersichtlich, zeigt in der Gegend 206 mμ bereits viel dünnerer Joddampf starke allgemeine Absorption, und wir überzeugten uns noch durch einen Versuch mit einer evakuierten Jodröhre von 150°, daß unter diesen Bedingungen die ganze Spektralregion durch allgemeine (Banden-)Absorption ausgelöscht wird. Deshalb kann in Gerlachs Versuch kein Hinweis auf eine Absorption gerade der einzigen Linie 2063 erblickt werden. Einen Versuch, die Jodlinie auf kontinuierlichem Grunde im Spektrum als Absorptionslinie zu photographieren, enthält die Notiz nicht.

Zur Einstellungsgenauigkeit des Babinet-Soleilschen Kompensators.

Von **G. Szivessy** in Münster i. W.

(Eingegangen am 2. Oktober 1924.)

Es wird eine einfache Anordnung angegeben, welche es ermöglicht, die Empfindlichkeit der gewöhnlichen Halbschattenvorrichtung des Babinet-Soleilschen Kompensators beliebig zu variieren.

Bei dem zur Messung der Phasenverzögerung elliptisch polarisierten Lichtes vielfach benutzten Babinet-Soleilschen Kompensator pflegt man die Einstellungsgenauigkeit dadurch zu erhöhen, daß man die „Einstellung auf Dunkel" nach Anbringung einer geeigneten Halbschattenvorrichtung durch eine Einstellung auf gleiche Dunkelheit der beiden Gesichtsfeldhälften ersetzt. Die einfachste und bequemste Vorrichtung dieser Art besteht in einer nur das halbe Gesichtsfeld bedeckenden dünnen, planparallelen Glimmerplatte [sogenannten Halbschattenplatte][1]; ist der Kompensator, wie üblich, mit seinen optischen Achsen unter 45^0 gegen die Polarisationsebenen der gekreuzten Nicols orientiert, so wird die Halbschattenplatte zwischen Kompensator und dem einen der beiden Nicols so angeordnet, daß ihre Hauptschwingungsrichtungen mit den Richtungen der optischen Achsen des Kompensators zusammenfallen.

Ist δ die Phasenverzögerung der Halbschattenplatte, φ die Phasenverzögerung des Kompensators, so besitzen die beiden Gesichtsfeldhälften gleiche Intensität (erscheinen gleich dunkel bzw. gleich hell), wenn

$$\operatorname{tg}\varphi = -\operatorname{tg}\frac{\delta}{2} \tag{1}$$

ist[2]; hieraus erhält man für die den Halbschattenstellungen (gleiche Dunkelheit der Gesichtsfeldhälften) entsprechenden Kompensatorverzögerungen

$$\varphi = \pm 2k\pi - \frac{\delta}{2},$$

wobei k eine ganze Zahl ist.

Da somit die Trommelumdrehungen des Kompensators zwischen zwei aufeinanderfolgenden Halbschatteneinstellungen einer Phasendifferenz von 2π entsprechen, so bleibt bekanntlich die einfache Handhabung des Babinet-Soleilschen Kompensators nach Anbringung der Halbschattenplatte ungeändert, nur tritt an Stelle der Einstellung auf völlige Dunkelheit des homogenen Gesichsfeldes die Einstellung auf Halbschatten, d. h. auf gleiche Dunkelheit der beiden Gesichtsfeldhälften.

---

[1]) Vgl. z. B. F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 14. Aufl., S. 403, 1923.

[2]) G. Szivessy, Verhandl. d. D. Phys. Ges. **21**, 275, 1919.

Die Empfindlichkeit der Halbschattenanordnung wird um so größer, je kleiner δ ist, wobei dann allerdings bei sehr dünnen Halbschattenplatten die Intensität der Lichtquelle sehr groß sein muß, um bei der Halbschattenstellung die Intensitätsunterschiede der beiden Gesichtsfeldhälften noch erkennen zu können.

Wegen der Dispersion der Doppelbrechung des Glimmers und der von der Farbe abhängigen photometrischen Empfindlichkeit des Auges hängt die Empfindlichkeit einer jeden Halbschattenplatte von der Wellenlänge der Strahlung ab; eine Halbschattenplatte, welche für monochromatische Strahlung bestimmter Intensität größte Empfindlichkeit besitzt, ist für andere Intensitäten und Spektralbezirke weniger empfindlich.

Die Unannehmlichkeit läßt sich beheben durch folgende Anordnung, die sich gut bewährt hat. Die Halbschattenplatte (Phasenverzögerung δ) wird so orientiert, daß ihre Hauptschwingungsrichtungen mit den optischen Achsen des Kompensators das (zwischen Null und $\pi/4$ liegende) Azimut ψ bilden. Wie eine einfache Rechnung zeigt, sind dann die Intensitäten der beiden Gesichtsfeldhälften gleich, wenn die Kompensatorverzögerung φ der Bedingung genügt

$$\operatorname{tg}\varphi = -\cos 2\psi \operatorname{tg}\frac{\delta}{2}. \tag{2}$$

Definiert man einen zwischen 0 und δ liegenden Winkel δ' durch die Beziehung

$$\operatorname{tg}\frac{\delta'}{2} = \cos 2\psi \operatorname{tg}\frac{\delta}{2}, \tag{3}$$

so folgt aus (1) und (2), daß eine im Azimut ψ eingebrachte Halbschattenplatte mit der Phasenverzögerung δ dieselbe „wirksame" Verzögerung besitzt, wie eine im Azimut 0 eingebrachte Halbschattenplatte mit der Phasenverzögerung δ', wobei δ' durch (3) bestimmt ist.

Um somit mittels einer Glimmerplatte (Phasenverzögerung δ) für den Babinet-Soleilschen Kompensator eine Halbschattenanordnung herzustellen, die hinsichtlich der Empfindlichkeit beliebig variiert werden kann, ist nur erforderlich, die Platte in ihrer Ebene drehbar (etwa an einem Teilkreis befestigt) anzubringen; durch geeignete Wahl des Azimuts ψ (zwischen Null und $\pi/4$) läßt sich jede beliebige, zwischen δ und 0 gelegene „wirksame" Verzögerung δ' herstellen.

Die einfache Handhabung des Instruments bleibt im übrigen ungeändert, es tritt nur an Stelle der Phasenverzögerung δ die durch (3) bestimmte wirksame Verzögerung δ'.

Münster i. W., Physikal. Institut der Universität, September 1924.

Über die durch Röntgenstrahlen in Elementen niederen Atomgewichts ausgelösten sekundären Elektronen.

Von **Hugo Fricke** und **O. Glasser** in Cleveland, Ohio. U. S. A.

(Eingegangen am 7. Oktober 1924.)

Die kürzlich von A. H. Compton[1][2]) aufgestellte Theorie für den Streuungsvorgang der Röntgenstrahlen erklärt erfolgreich eine Reihe von Vorgängen bei der Einwirkung harter Röntgenstrahlen auf leichte Atome. Eine Folgerung aus Comptons Theorie ist die Vorhersage und quantitative Beschreibung einer besonderen Art sekundärer Elektronen, die von Röntenstrahlen beim Durchgang durch Materie ausgelöst werden. Das tatsächliche Vorhandensein dieser sogenannten Rückstoßelektronen konnte von C. T. R. Wilson[3]) und W. Bothe[4])[5]) experimentell nachgewiesen werden, wobei beide fanden, daß Reichweite und Anzahl der durch nicht homogene Röntgenstrahlen verschiedener Härte erzeugten Rückstoßelektronen angenähert mit Comptons Theorie übereinstimmten.

Im folgenden sei eine experimentelle Bestimmung desjenigen Anteiles der durch Röntgenstrahlen in Luft verursachten Ionisation gegeben, der auf Rechnung der Rückstoßelektronen zu setzen ist. Das erzielte Resultat gestattet eine — wenn auch indirekte — Bestimmung der Energie der Rückstoßelektronenemission, deren Größe auch durch Comptons Theorie gegeben ist.

Bei unseren experimentellen Untersuchungen wurden die Ionisationsströme gemessen, die durch Röntgenstrahlen in kleinen Ionisationskammern aus leichten Elementen und ihren Salzen erzeugt wurden. Die zur Berechnung der experimentellen Daten benutzte Theorie beruht auf den folgenden Voraussetzungen: Röntgenstrahlen rufen in leichten Elementen zwei Arten sekundärer Elektronen hervor, die allein für die durch die Strahlen verursachte Ionisation in Frage kommen. Die Elektronen der einen Art sind dem photoelektrischen Effekt zuzuschreiben; sie haben bei der Verwendung harter Röntgenstrahlen und leichten Elementen die Energie $h\nu$, in Übereinstimmung mit der Planck-Einsteinschen Formel; ihre Anzahl pro Grammelektron und pro Strahlenenergieeinheit ist

---

[1]) A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.
[2]) A. H. Compton und I. C. Hubbard, Phys. Rev. **23**, 439, 1924.
[3]) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 1 und 192, 1923.
[4]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **16**, 319, 1923.
[5]) W. Bothe, ebenda **20**, 237, 1923.

proportional der dritten Potenz der Atomnummer (bzw. der effektiven Atomnummer

$$N_{\text{eff.}} = \sqrt[3]{\frac{a_1 N_1^4 + a_2 N_2^4 + \cdots}{a_1 N_1 + a_2 N_2 + \cdots}}$$

für eine chemische Verbindung $a_1 N_1 + a_2 N_2 + \cdots$). Die Elektronen der anderen Art werden — mit Compton — bei dem Streuvorgang gebildet. Die Geschwindigkeit und Anzahl dieser Rückstoßelektronen ist pro Grammelektron unabhängig von der Atomnummer. Beim Durchgang durch Materie werden diese Elektronen absorbiert, gebremst und gestreut. Mit Bezug auf Lenards[1]) Bericht nehmen wir an, daß alle diese Vorgänge für leichte Elemente pro Grammelektron unabhängig von der Atomnummer sind.

Unter diesen Voraussetzungen zeigt eine einfache geometrische Überlegung, daß der in einer Kammer, die klein ist im Vergleich zur Reichweite der Photoelektronen, gebildete Ionisationsstrom in folgender Weise (in willkürlichen Einheiten) dargestellt werden kann:

$$I = \frac{\mu_1 N_{\text{eff.}}^3}{V_1} + \frac{\mu_2}{V_2}, \tag{1}$$

hierbei ist $\mu_1 N_{\text{eff.}}^3$ der Absorptionskoeffizient der Röntgenstrahlen vom photoelektrischen Typus (oder kurz die photoelektrische Absorption) pro Grammelektron in dem Kammermaterial; μ_2 ist der Koeffizient der Rückstoßelektronenabsorption (kurz der Rückstoßabsorption) pro Grammelektron. V_1 und V_2 geben die Anzahl Volt an, die pro Ion für den Fall eines Photoelektrons bzw. Rückstoßelektrons gebraucht werden. $\frac{\mu_1 N_{\text{eff.}}^3}{V_1}$ stellt den durch die Photoelektronen der Kammerwand gegebenen Bruchteil der Ionisation dar, $\frac{\mu_2}{V_2}$ den durch die Rückstoßelektronen bedingten Anteil.

Aus unseren experimentellen Ergebnissen kann direkt folgendes Verhältnis bestimmt werden:

$$\frac{\frac{\mu_1 N_{\text{eff.}}^3}{V_1}}{\frac{\mu_2}{V_2}}. \tag{2}$$

Dasselbe Verhältnis kann aus Comptons Angaben für die Rückstoßabsorption und anderen experimentellen Daten gewonnen werden.

---

[1]) P. Lenard, Heidelberger Akad.-Ber. Math.-naturw., Kl. 1918, 5. Abh.

Zu unseren Untersuchungen benutzten wir zwei Strahlenarten. Da eine völlige Homogenität der benutzten Strahlenbündel nicht zu erzielen war, muß die angewendete Methode zur Bestimmung der effektiven Wellenlängen kurz diskutiert werden. μ_1 in (2) ist der dritten Potenz der Wellenlänge proportional; μ_2 (nach Compton) und $\frac{V_1}{V_2}$ sind unabhängig von der Wellenlänge. Demnach ändert sich das Verhältnis (2) nahezu mit der dritten Potenz der Wellenlänge. Infolgedessen kann die effektive Wellenlänge durch eine Absorptionsmessung gewonnen werden, wenn die absorbierende Schicht von so hohem Atomgewicht ist, daß die Absorption nur vom photoelektrischen Typus ist, und wenn ferner die Absorption des Intensitätsindikators unabhängig von der Wellenlänge ist. Als absorbierende Schicht benutzten wir Silber und als Indikator eine kleine Graphitkammer; die Absorption in Graphit ist für den Wellenlängenbereich (0,10 bis 0,20 Å), in dem unsere Messungen ausgeführt wurden, nahezu unabhängig von der Wellenlänge; sie ist bei 0,10 Å nur der Rückstoßelektronenemission zuzuschreiben, während bei 0,20 Å ungefähr die Hälfte auf Rechnung des photoelektrischen Effekts kommt.

Die benutzte weichere Strahlung ist durch folgende Daten gegeben: Spannung an der Röhre 100 Kilovolt (Kugelfunkenstrecke), Wolfram-Antikathode, Filter 0,43 g Wolframsäure + 0,133 g Kupfer + 0,27 g Aluminium pro Quadratzentimeter. Massenabsorptionskoeffizient in Silber 4,10, in Kupfer 1,25. Effektive Wellenlänge nach Allen[1]) und Richtmyer[2]) mit Silber $\lambda_{\text{eff.}} = 0{,}180$ Å, mit Kupfer $\lambda_{\text{eff.}} = 0{,}183$ Å. Die Strahlenhomogenität ist hier durch die Linearität einer aufgenommenen Absorptionskurve in Kupfer zusammen mit der Tatsache bewiesen, daß die effektive Wellenlänge der Strahlung (innerhalb 1 Proz.) mit der K-Absorptionswellenlänge von Wolfram $\lambda = 0{,}1783$ Å übereinstimmt.

Das härtere Strahlenbündel ist folgendermaßen charakterisiert: Spannung 200 Kilovolt (Kugelfunkenstrecke), Wolfram-Antikathode, Filter 0,547 g Silber + 0,72 g Kupfer + 0,27 g Aluminium pro Quadratzentimeter. Massenabsorptionskoeffizient in Silber 1,39, in Kupfer 0,354. Effektive Wellenlänge mit Silber $\lambda_{\text{eff.}} = 0{,}115$, mit Kupfer $\lambda_{\text{eff.}} = 0{,}106$. Diese Strahlung ist weniger homogen als die erstgenannte, jedoch sind die obengenannten Bedingungen, denen zufolge dieses harte Strahlenbündel einer Strahlung von der Wellenlänge 0,115 Å gleichgesetzt werden kann, sehr gut erfüllt.

---

[1]) S. I. M. Allen, Phys. Rev. **24**, 1, 1924.
[2]) F. K. Richtmyer, ebenda **18**, 13, 1921.

Einzelheiten unserer experimentellen Anordnung sind an anderer Stelle [1] [2]) ausführlich beschrieben. Zwei Arten von Ionisationskammern, eine runde und eine quaderförmige, wurden in einer Reihe von verschiedenen Größen benutzt; die Volumina variierten von $^1/_2$ bis 9 cm³. Die Kammern waren so konstruiert, daß das ionisierte Luftvolumen vollständig von dem zu untersuchenden Kammermaterial umgeben war.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die untersuchten Materialien; nur wenige von einer großen Reihe geprüfter Stoffe konnten benutzt werden. Nur Materialien, die widerstandsfähig, nicht hygroskopisch sind und (wegen der Art der Konstruktion der Kammern) keinen zu hohen Schmelzpunkt haben, kamen in Betracht. Selbstverständlich ist höchste Reinheit nötig.

Tabelle 1.

Strahlungsart: 100 kV, 0,43 g Wolframsäure + 0,133 g Cu + 0,27 g Al pro cm². $\lambda_{eff.} = 0{,}180$ Å. Volumen der Ionisationskammer: 1,039 cm³.

Material	Zusammensetzung	$N_{eff.}$	$I_{beob.}$	$I_{ber.}$ $\left(0{,}78 + 0{,}22 \frac{N_{eff.}^3}{6^3}\right)$	Δ Proz.
Graphit	C	6	1,00	1,00	0
Harnstoff	N_2H_4CO	6,25	1,06	1,03	+ 3
Maleinsäure	$C_2H_2O_2$	7,11	—	—	—
Ammoniumnitrat . .	NH_4NO_3	7,47	—	—	—
Natriumnitrat . . .	$NaNO_3$	8,85	1,44	1,49	— 3
Magnesium [3]) . . .	Mg	12	2,50	2,54	— 1
Aluminium [3]) . . .	Al	13	3,1	3,0	+ 3
Kaliumnitrat . . .	KNO_3	14,3	3,8	3,8	0
Schwefel [4])	S	16	4,8	4,9	— 2
Kupfer	Cu	29	26,0	25,6	+ 2

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse einer Reihe von Messungen für die weichere Strahlenart. Die für diese Messungen benutzte Ionisationskammer hatte eine zylindrische Form, war 1,11 cm lang und hatte einen Durchmesser von 1,09 cm; die Elektrode war ein Stäbchen von 1,00 cm

[1]) H. Fricke und O. Glasser, Amer. Journ. of Roentg. and Rad. Ther. **11**, 435. 1924.

[2]) H. Fricke and O. Glasser, ebenda (im Erscheinen).

[3]) Das Magnesium wurde uns von der American Magnesium Corp. Niagara Falls, N. Y., freundlichst zur Verfügung gestellt; die Reinheit wurde zu 99,955 Proz. angegeben. Das Aluminium erhielten wir von der Aluminium Comp. of America, Pittsburgh, Pa. Reinheit: 99,5 Proz. Beiden Fabriken sei unser Dank für diese Materialien ausgesprochen.

[4]) Die Innenfläche der Schwefelkammer wurde mit einer dünnen Graphitschicht überzogen.

Länge und 0,12 cm Durchmesser. Die Vertikalspalte unter $I_{beob.}$ enthält die beobachteten Intensitäten für die Kammern verschiedenen Materials in willkürlichen Einheiten; unter $I_{ber.}$ sind die mit Benutzung der Gleichung (1) berechneten Intensitäten angegeben, wobei $\frac{\mu_1 N_{eff.}^3}{V_1}$ gleich $\frac{0{,}22\, N_{eff.}^3}{6^3}$ und $\frac{\mu_2}{V_2}$ gleich 0,78 gesetzt wurde. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten ist zufriedenstellend. Einige der in Tabelle 1 aufgeführten Materialien wurden nicht für die angegebene Strahlenart untersucht; für andere Strahlenbedingungen wurden jedoch sämtliche Stoffe einer Untersuchung unterworfen, wobei Resultate erzielt wurden, die in Übereinstimmung mit Gleichung (1) standen.

Eine Voraussetzung für die Anwendung der Gleichung (1) ist — wie schon erwähnt — die Forderung, daß die freie Weglänge eines Photoelektrons lang ist im Vergleich zur Größe der Ionisationskammer. Um uns von der Erfüllung dieser Forderung zu überzeugen, war es notwendig zu beweisen, daß die relativen Werte für die beobachteten Ionisationsströme in Tabelle 1 unabhängig von der Kammergröße sind. Tabelle 2 enthält die diesbezüglichen Resultate für die weichere Strahlenart $\lambda_{eff.} = 0{,}180$ Å.

Tabelle 2.

Strahlungsart 100 kV, 0,43 g Wolframsäure + 0,133 g Cu + 0,27 g Al pro cm². $\lambda_{eff.} = 0{,}180$ Å.

Form	Ionisationskammer Dimensionen		Volumen	Elektrodendimensionen	
	Länge cm	Durchmesser cm	cm³	Länge cm	Durchmesser cm
Zylinder	2,060	0,558	0,503	2,000	0,119
„	1,112	1,095	1,050	1,000	0,119
„	1,540	2,020	4,928	1,400	0,119
Quader	3,0	3,0 × 0,5	4,500	2,4	2,4 × 0,023

Form	Volumen cm³	Effektives Kammervolumen cm³	Kohlenstoff		Aluminium	
			Int.	Int./Vol.	Int.	Int./Vol.
Zylinder	0,022	0,481	0,92	1,91	2,86	5,95
„	0,011	1,039	1,96	1,88	6,28	6,03
„	0,015	4,013	9,44	1,92	29,40	5,98
Quader	0,133	4,467	8,55	1,91	27,00	6,04

Die Tabelle 2 zeigt die beobachteten Ionisationsströme in Kammern verschiedener Größe aus Graphit und Aluminium. Die Erfüllung der aufgestellten Forderung ist durch die Unabhängigkeit der Intensität für die Volumeneinheit der Kammer von Form und Größe der Kammer bewiesen [1]).

Wenden wir nunmehr die Gleichung (1) auf unsere Meßresultate an, so erhalten wir für Kohlenstoff ($N = 6$) folgende Werte

$$\left.\begin{aligned} \lambda_{\text{eff.}} &= 0{,}180\,\text{Å}; \quad \frac{\frac{\mu_1 N^3_{\text{eff.}}}{V_1}}{\frac{\mu_2}{V_2}} = \frac{0{,}22}{0{,}78} = 0{,}28 \\ \lambda_{\text{eff.}} &= 0{,}115\,\text{Å}; \quad \frac{\frac{\mu_1 N^3_{\text{eff.}}}{V_1}}{\frac{\mu_2}{V_2}} = \frac{0{,}086}{0{,}914} = 0{,}094. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Diese experimentellen Ergebnisse mögen nun mit den theoretischen Werten verglichen werden, die aus Comptons Wert für μ_2 und anderen experimentellen Daten abgeleitet werden können.

$\mu_1 N^3_{\text{eff.}}$, die photoelektrische Absorption, wurde aus vorhandenen Messungen der totalen Absorption durch Subtraktion der Streuung nach Compton [2]) gemessen. Hewletts [3]) Angaben für Sauerstoff und Allens [4]) für Magnesium geben somit die Werte für μ_1:

$$\lambda_{\text{eff.}} = 0{,}180\,\text{Å}, \qquad \mu_1 = 0{,}0065,$$
$$\lambda_{\text{eff.}} = 0{,}115\,\text{Å}, \qquad \mu_1 = 0{,}00172.$$

Es muß hier jedoch bemerkt werden, daß man bei der Benutzung von Allens Ergebnissen für die Elemente höheren Atomgewichts (Aluminium, Schwefel, Eisen, Kupfer) stetig steigende Werte (bis 50 Proz. höher) für μ_1 bekommt; wahrscheinlich kann man diese Erscheinung der

---

[1]) Es sei hier kurz erwähnt, daß eine Kammer, die aus einem Material gebaut wird, das dieselbe effektive Atomnummer hat wie atmosphärische Luft, dieselben Ionisationswerte liefern wird, wie die in demselben Volumen Luft in einem unendlich ausgedehnten Luftraum erzeugten. Diese Tatsache kann als Grundlage dienen für die experimentelle Definition der Einheit der Intensität der Röntgenstrahlen, welche kürzlich in die Strahlentherapie eingeführt wurde. H. Fricke und O. Glasser, Amer. Journ. of Roentg. and Rad. Ther. (im Erscheinen).

[2]) A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.

[3]) C. W. Hewlett, ebenda **15**, 284, 1921.

[4]) S. I. M. Allen, ebenda **24**, 1, 1924.

Ungültigkeit des Comptonschen Ansatzes für die Streuung bei Elementen höheren Atomgewichts zuschreiben.

Den Wert für μ_3 erhalten wir aus Comptons Theorie als:

$$\lambda_{\text{eff.}} = 0{,}180\ \text{Å}, \qquad \mu_3 = 0{,}0170,$$
$$\lambda_{\text{eff.}} = 0{,}115\ \text{Å}, \qquad \mu_3 = 0{,}0202.$$

Lenard[1]) hat mit Benutzung experimenteller Daten für die Absorption, Bremsung und Ionisation (pro Strahlenlängeneinheit) von Kathoden- und β-Strahlen die Gesamtzahl (S) von Ionen, die durch schnelle Elektronen gebildet werden, berechnet. Aus den Resultaten kann V direkt bestimmt werden[2]). Gemäß diesen Daten würde V mit steigender Geschwindigkeit langsam abnehmen; das Verhältnis $\frac{V_1}{V_3}$ würde ungefähr $\frac{1}{3}$, wenn die Geschwindigkeit eines Rückstoßelektrons durch Comptons Theorie gegeben ist. In Lenards Berechnung scheint jedoch ein grundlegender Fehler untergelaufen zu sein. Da die zur experimentellen Bestimmung der Ionisation durch Kathodenstrahlen benutzten Ionisationskammern jeweils klein waren im Vergleich zur freien Weglänge der Strahlen, hätte bei der Berechnung der wahre Absorptionskoeffizient α_0 verwendet werden müssen, der erhalten würde, wenn die Strahlen nicht gestreut wurden. Lenard hat jedoch den Absorptionskoeffizienten α benutzt, der durch direkte Beobachtung an weiten Bündeln vollständig gestreuter Strahlen gewonnen wurde. Eine ungefähre Angabe der Größenordnung von $\frac{\alpha}{\alpha_0}$ kann aus einer von Schmidt[3]) aufgestellten Theorie gefunden werden. Danach wäre das Verhältnis $\frac{\alpha}{\alpha_0}$ gleich 1,6 für β-Strahlen, wobei sein Wert für abnehmende Geschwindigkeit langsam zunimmt. Eine Verwendung dieses Wertes für unsere Betrachtungen kann jedoch wegen der grundlegenden Unzulänglichkeit der Schmidtschen Theorie nicht in Frage kommen. So scheinen die kürzlich von C. T. R. Wilson ausgeführten Nebelexperimente ziemlich sicher anzudeuten, daß α_0 sogar sehr nahe gleich 0 ist, mit anderen Worten, daß die Absorption im Sinne Lenards vernachlässigt werden kann. Lassen wir für einen Augenblick

---

[1]) P. Lenard, Heidelberger Akad.-Ber. Math.-naturw. Kl. 1918, 5. Abh.

[2]) Siehe z. B. H. Holthusen, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **26**, 211, 1918/19.

[3]) H. W. Schmidt, Ann. d. Phys. **23**, 671, 1907; Phys. ZS. **10**, 929, 1909; **11**, 262, 1910.

diese Absorption beiseite, so ist bei der Berechnung des V das Verhältnis der Abnahme in Voltgeschwindigkeit zur Ionisation für die Weglängeneinheit zu nehmen. Es scheint gegenwärtig kaum möglich, exakte Daten über die Abnahme der Voltgeschwindigkeit von schnellen Elektronen zu bekommen, sowohl wegen der Schwankungen in den Resultaten verschiedener Forscher als auch vor allem wegen der Schwierigkeit, diesen Effekt überhaupt experimentell zu erfassen. Vielleicht kann zurzeit das Problem für den Geschwindigkeitsbereich, in den unsere Untersuchungen fallen, am besten durch die Anwendung der Thomson[1])-Bohrschen[2]) Theorie erfaßt werden. Dieser Theorie zufolge ändern sich sowohl die Voltgeschwindigkeit als auch die Ionisation pro Weglängeneinheit für große Geschwindigkeiten umgekehrt mit dem Quadrat der Geschwindigkeit; für kleinere Geschwindigkeiten ist die Änderung weniger stark; das Verhältnis, das gleich V ist, bleibt jedoch auch hier zuerst konstant. Bekanntlich stimmen diese Gesetze für die vorhandenen experimentellen Daten bei Kathoden und β-Strahlen, soweit die Genauigkeit dieser Daten reicht. Besonders erwähnt seien in diesem Zusammenhang die Resultate von W. Wilson[3]), J. L. Glasson[4]), O. v. Baeyer[5]), Whiddington[6]) und J. Danysz[7]). Auch die direkten Beobachtungen der Bahnen schneller Elektronen durch C. T. R. Wilson[8]) bestätigen die obige Theorie.

Wir ziehen den Schluß, daß das Verhältnis $\frac{V_1}{V_2}$ gleich 1 ist, wenn die reine Absorption vernachlässigt wird. Wenn auch Wilsons experimentelle Beobachtungen — wie eben bemerkt — diese Tatsache anschaulich machen, so muß immerhin gesagt werden, daß eine Reihe anderer experimenteller Erscheinungen schwerlich ohne die Annahme des Vorhandenseins der reinen Absorption erklärt werden kann [siehe z. B. Lenards Bericht[9]), S. 33 u. a.]. Doch wird wohl das Verhältnis $\frac{V_1}{V_2}$ auch dabei nicht sehr von 1 abweichen, und wir wollen daher für unsere

[1]) J. J. Thomson, Phil. Mag. **23**, 449, 1912.
[2]) N. Bohr, Phil. Mag. **30**, 581, 1915.
[3]) W. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) **84**, 141, 1911; **85**, 240, 1911.
[4]) J. L. Glasson, Phil. Mag. (6) **22**, 647, 1911.
[5]) O. v. Baeyer, Phys. ZS. **13**, 485, 1912.
[6]) Whiddington, Proc. Roy. Soc. **86**, 360, 1912.
[7]) J. Danysz, Ann. chim. phys. **30**, 289, 1913.
[8]) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 1 und 192, 1923.
[9]) P. Lenard, Heidelberger Akad.-Ber. Math.-naturw. Kl. 1918, 5. Abh.

gegenwärtigen Betrachtungen den Wert 1 annehmen. Damit erhalten wir die theoretischen Werte:

$$\left.\begin{aligned} \lambda_{\text{eff.}} &= 0{,}180\ \text{Å}; & \frac{\frac{\mu_1 N_{\text{eff.}}^3}{V_1}}{\frac{\mu_2}{V_2}} &= 0{,}38 \\ \lambda_{\text{eff.}} &= 0{,}115\ \text{Å}; & \frac{\frac{\mu_1 N_{\text{eff.}}^3}{V_1}}{\frac{\mu_2}{V_2}} &= 0{,}085. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Trotz einer angenäherten Übereinstimmung der in (3) und (4) gegebenen Werte ist das Vorhandensein einer gewissen Abweichung sichergestellt. Eine Diskussion dieser Erscheinung muß auf einen späteren Zeitpunkt verschoben werden.

Cleveland Clinic Foundation, Cleveland, Ohio, U. S. A., Euclid- and 93. Str.

Zur Einseitigkeit der Quantenstrahlung.

Von **Ralph de Laer Kronig** in New York.

(Eingegangen am 27. Juni 1924.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung[1]) zeigt G. Wentzel, wie der klassische Begriff der Phase auf die Quantentheorie zu übertragen ist. Es wird dort, wenn man einen Strahlungsprozeß betrachtet, der mit der Emission E eines Lichtquants durch ein Atom beginnt und mit der Absorption A des Lichtquants durch ein anderes Atom endet, für die Phase der Strahlung der invariante Ausdruck gesetzt:

$$\varphi = \frac{1}{h} \sum_k \int \beta_k d\alpha_k. \tag{1}$$

Dabei werden das emittierende Atom, das absorbierende Atom und alle von dem Lichtquant auf seinem Wege beeinflußten Atome zusammen als ein mechanisches System angesehen. Die α_k, β_k sind kanonische Variable, wobei die Impulse α_k so gewählt sind, daß sie bei einer mechanischen Bewegung konstant bleiben. Diese Definition von φ entspricht, wie Wentzel zeigt, ganz der klassischen Definition der Phase; da bei mechanischen Bewegungen die α_k konstant sind, gibt sie ein Maß für die unmechanischen Störungen während des Strahlungsprozesses.

Mit ihrer Hilfe untersucht Wentzel ferner die Übergangswahrscheinlichkeit eines unmechanischen Vorganges, bei dem sich die Phasenintegrale I_k eines bedingt periodischen emittierenden Atoms um Beträge ΔI_k ändern, und findet, daß nur solche Übergänge eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit besitzen, bei denen die ΔI_k den Quantenbedingungen

$$\Delta I_k = n_k h \tag{2}$$

genügen. Als Nebenprodukt ergibt sich dabei das Korrespondenzprinzip. Es wird nämlich das emittierende Atom durch Winkelvariable

$$w_k = t \frac{\partial W}{\partial I_k} + u_k$$

beschrieben, so daß

$$\varphi = \frac{1}{h} \int \sum_k w_k d I_k + \cdots = \frac{1}{h} \left[\int t d W + \sum_k \int u_k d I_k + \cdots \right]$$

[1]) ZS. f. Phys. **22**, 193, 1924.

ist. Bleiben die Phasengrößen u_k während der Emission ungeändert, so wird

$$\varphi = \frac{1}{h}\left[\int t\,dW + \sum_k u_k \Delta I_k + \cdots\right].$$

Es ergibt sich nun für den bei Wentzel $\mathfrak{F}$ genannten Vektor, der für die Wahrscheinlichkeit eines Überganges maßgebend ist, wenn über alle u_k gemittelt wird (dies ist wegen der beliebigen Werte der u_k im Momente der Ausstrahlung naheliegend)

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{F} &= \sum_s \int\cdots\int du_1\,du_2\ldots \mathfrak{E}_s(u_k)\,e^{2\pi i\varphi},\\ \mathfrak{E}_s(u_k) &= \sum_{n_k} \mathfrak{D}^{(s)}_{n_k} e^{-2\pi i \Sigma n_k u_k}.\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

(3) ist nur dann von Null verschieden, wenn (2) erfüllt ist.

In seiner Betrachtung beschäftigt sich Wentzel nur mit den w_k, die man als „innere" Variable des emittierenden Atoms bezeichnen könnte. Besteht aber das System aus einem emittierenden und einem absorbierenden Atom, und ist das erstere als ganzes in einem kräftefreien Raum, in welchem das letztere ruht, beweglich, so sind zur Festlegung seiner Lage noch „äußere" Veränderliche nötig. Es bewege sich also der Schwerpunkt des emittierenden Atoms auf einer Geraden, natürlich mit konstanter Geschwindigkeit, solange keine unmechanischen Vorgänge stattfinden. Wir können uns seine Lage durch rechtwinklige Koordinaten ξ und η in einer Ebene durch die Gerade und das Atom A festgelegt denken, wo

$$\xi = t\frac{\partial W}{\partial p_\xi} + x, \qquad \eta = t\frac{\partial W}{\partial p_\eta} + y$$

ist (x, y Koordinaten zur Zeit $t = 0$, d. h. im Augenblick der Emission). Dann wird

$$\varphi = \frac{1}{h}\left[\int t\,dW + \sum_k u_k \Delta I_k + x\Delta p_\xi + y\Delta p_\eta + \cdots\right].$$

Insbesondere wird im Absorptionspunkte, da $\Delta W = h\nu$ und dort $t = \sqrt{\frac{x^2+y^2}{c}}$ ist:

$$\varphi = \frac{1}{h}\left[\sum_k u_k \Delta I_k + \sqrt{x^2+y^2}\left(\frac{h\nu}{c} + \frac{x}{\sqrt{x^2+y^2}}\Delta p_\xi + \frac{y}{\sqrt{x^2+y^2}}\Delta p_\eta\right) + \cdots\right].$$

Wählt man die x-Achse parallel der Bewegungsrichtung und mittelt bei der Berechnung von $\mathfrak{F}$ in Verallgemeinerung der Wentzelschen Methode über alle Punkte der Bahn, so tritt an Stelle von (3)

$$\mathfrak{F} = \lim_{x=\infty} \sum_s \frac{1}{2x} \int\int \cdots \int_{-x}^{x} du_1 du_2 \ldots dx \mathfrak{E}_s(u_k) e^{2\pi i \varphi},$$

Die Mittelwertsbildung über u_1, u_2... liefert nichts Neues. Dagegen ergibt diejenige über x im Integral den Faktor

$$\lim_{r=\infty} \frac{1}{\sqrt{r^2 - y^2}} \int_y^r dr \frac{r}{\sqrt{r^2 - y^2}} e^{2\pi i \frac{r}{h}\left(\frac{h\nu}{c} + \Delta p_\varrho\right)},$$

wo $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ die Größe des Radiusvektors vom Absorptionspunkt zum Emissionspunkt und Δp_ϱ die Komponente der Impulsänderung in dieser Richtung ist. Der Ausdruck ist Null, außer wenn

$$\Delta p_\varrho = -\frac{h\nu}{c}$$

ist. Die Symmetrie sowie der Umstand, daß dieser Impulssprung der größte ist, der auf klassischer Grundlage mit der Ausstrahlung einer Energiemenge $h\nu$ verknüpft sein kann, legen es nahe, daß keine Impulsänderung senkrecht zur Strahlrichtung stattfindet. Man wird erwarten, daß das Resultat auch Gültigkeit behält, wenn man zur Grenze Null der Relativgeschwindigkeit übergeht.

Es erleidet also das emittierende Atom einen Stoß in der Strahlrichtung vom Betrage $h\nu/c$. Das entspricht ganz der von Einstein zuerst vertretenen Idee[1]), die durch den Compton-Debyeeffekt[2]) eine so schöne Bestätigung gefunden hat. Dagegen ist, wie man sieht, das Vorzeichen der oben abgeleiteten Impulsänderung verschieden von der üblichen Annahme. Das ändert zwar nicht die Einsteinschen Betrachtungen und die Comptonsche Formel, wohl aber würde sich nach der von Schrödinger angegebenen Methode[3]) ein falscher Dopplereffekt ergeben. Deshalb muß man die Definition (1) der Phase so abändern, daß das Vorzeichen richtig herauskommt und dabei die von Wentzel abgeleiteten Resultate, vor allem der Anschluß an die klassische

---

[1]) Phys. ZS. **18**, 121, 1917.

[2]) A. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923. P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

[3]) E. Schrödinger, Phys. ZS. **23**, 301, 1922.

Definition der Phase, erhalten bleiben. Diesen Bedingungen genügt der Ansatz

$$\varphi = \frac{1}{h}\int\left[2\,t\,d\,W - \sum_k \beta_k\, d\,\alpha_k\right],$$

wie man sich leicht überzeugt. Dann ist also

$$\Delta p_\varrho = \frac{h\nu}{c}. \tag{4}$$

Im Sinne der von Bohr, Kramers und Slater vertretenen Auffassung des virtuellen Strahlungsfeldes[1]) bedeutet die Gleichung (4), daß durch den klassischen Strahlungsvektor des absorbierenden Atoms am Orte des emittierenden Atoms eine Wahrscheinlichkeit für einen mit einem Energiesprung Hand in Hand gehenden Impulssprung von der gefundenen Größe und Richtung induziert wird.

New York, Columbia University, den 9. Juni 1924.

---

[1]) Phil. Mag., Mai 1924.

Studien über die Solarisation.

Von **Lüppo-Cramer** in Schweinfurt.

(Eingegangen am 9. Oktober 1924.)

Die Untersuchungen von Scheffers gehen von falschen Voraussetzungen aus, da Scheffers die Wirkung von Oxydationsmitteln auf das solarisierte Bild falsch deutet. Die Begründung der Koagulationshypothese ist ungenügend und die Gesamtauffassung steht mit der solarisationsaufhebenden Wirkung von Halogenabsorbentien in Widerspruch.

Unter diesem Titel hat vor einiger Zeit Helmut Scheffers[1]) in dieser Zeitschrift Untersuchungen veröffentlicht, die mehrfach von falschen Voraussetzungen ausgehen und nicht unwidersprochen bleiben dürfen.

Bekanntlich lassen alle bisher bekannten Reaktionen des solarisierten photographischen Bildes sich damit unserem Verständnis näher bringen, daß der Prozeß $AgBr = Ag + Br$ sich bei starken Belichtungen infolge des hohen Bromdruckes umkehrt. Ihre Hauptstütze findet diese Auffassung darin, daß die Imprägnierung der Bromsilberschicht mit halogenabsorbierenden Agenzien, wie Natriumnitrit oder Silbernitrat, die Solarisation auch in ihren höchsten Stadien hindert, obwohl hierbei gleichzeitig die durch die direkte Schwärzung erkennbare Silberbildung beschleunigt wird. Besonders überzeugend für die Richtigkeit dieser Auffassung der Solarisation als Umkehrung des primären Prozesses wurden später auch die vom Verfasser zuerst eingehend studierten Reaktionen der synthetisch hergestellten Photobromide, die sich in allen Einzelheiten genau so verhalten wie das Bromsilber im zweiten Stadium der Belichtung[2]).

Gesteigerte Abspaltung von Brom bzw. vermehrte Silberbildung in der Gesamtheit des einzelnen Kornes der Platte stehen nach den a. a. O. gegebenen Ausführungen durchaus nicht im Widerspruch damit, daß doch an der Kornoberfläche, die für die Einleitung der Entwicklung allein maßgebend ist, der photochemische Prozeß rückläufig wird. Dies zu betonen ist besonders deshalb wichtig, weil Scheffers behauptet, daß neuere Untersuchungen über die Anwendung der Quantentheorie auf den photographischen Prozeß und die Bestätigung des Einsteinschen Aqui-

---

[1]) ZS. f. Phys. **20**, 109, 1923.

[2]) Lüppo-Cramer, Das latente Bild, Halle 1911; Kolloidchemie und Photographie, 2. Aufl., Dresden 1921, daselbst weitere Literatur. M. Andresen, Das latente Lichtbild, Halle 1913.

valentgesetzes die alte Erklärung der Solarisation als Regression „widerlegt" hätten. Abgesehen davon, daß die Anwendung der Quantentheorie auf den so außerordentlich komplizierten photographischen Prozeß wohl noch verfrüht ist und die Forscher auf diesem Gebiete noch sehr verschiedener Meinung sind [1]), können analytische Bestimmungen des Silbers, die Scheffers als entscheidend ansieht, in unserem Falle gar nicht maßgebend sein, da es beim Prozeß der Umkehrung vor allem auf die topographischen Verhältnisse im Bromsilberkristall ankommt. Es handelt sich mit anderen Worten bei der Beurteilung des Solarisationsvorganges nicht so sehr darum, wie viel Silber gebildet wurde, sondern vielmehr darum, wo und in welcher Verteilung im Bromsilber sich dieses befindet. Diese Verhältnisse sind aber wohl noch der analytischen Bestimmung unzugänglich.

Scheffers findet (S. 116), daß der Beginn der direkten Schwärzung und der Solarisation annähernd zusammenfallen. Dies mag im allgemeinen bei den handelsüblichen hochempfindlichen Platten wohl zutreffen, die Regel versagt aber bei feinerkörnigen Schichten, und sogenannte kornlose Emulsionen geben meist noch ein ganz normales Bild, wenn auch schon direkte Schwärzung eingetreten ist. Scheffers verallgemeinert aber so weit, daß er sagt (S. 118): „Da nun auch gefunden war, daß der Solarisationsbeginn und der Beginn der direkten Schwärzung annähernd zusammenfallen, so war zu vermuten, daß jeder Förderung der direkten Schwärzung auch eine Förderung der Solarisation entsprechen würde." (Gesperrt von L.-C.)

Scheffers hätte nur einmal eine Platte mit Nitrit imprägnieren sollen, und er würde gefunden haben, daß gerade das Umgekehrte der Fall ist: wenn das Brom absorbiert und daher an seiner Tendenz zur Umkehrung des primären Prozesses gehindert wird, kann keine Solarisation eintreten, aber die direkte Schwärzung wird ganz bedeutend stärker. Nebenbei bemerkt ist es schwer verständlich, wie man bei der Deutung dieser photographischen Vorgänge das Brom so ganz ignorieren kann.

Von seiner Grundansicht ausgehend, daß mit einer Erhöhung der direkten Schwärzung auch die Solarisation gefördert werde und beides auf Koagulation des Silbers beruhe, deutet Scheffers auch die Reaktion der synthetischen Photobromide. Er sucht dem Bromsilber kolloides

---

[1]) J. Eggert und W. Noddak, ZS. f. Phys. **20**, 299, 1923; **21**, 264, 1924. Fr. Weigert, ZS. f. phys. Chem. **99**, 499, 1921; ZS. f. Phys. **18**, 232, 1923. C. E. K. Mees, Phot. Industrie 1923, S. 507.

Silber einzuverleiben und beobachtet eine „Förderung“ der Solarisation. Es wird aber bei den synthetischen Photobromiden nicht eigentlich die Solarisation durch das Silber gefördert, sondern das Silber gibt überhaupt erst den Anlaß zur Entwickelbarkeit, die aber verhindert wird, wenn bei der Belichtung infolge des photochemisch abgespaltenen Broms wieder eine Bromierung des ursprünglich vorhandenen Silbers an der Kornoberfläche eintreten kann. Imprägniert man die synthetisch gewonnenen Photobromide mit Nitrit usw., so tritt wiederum keine Umkehrung mehr ein, die direkte Schwärzung wird aber auch hierbei wieder verstärkt[1]).

Als weiteres „Koagulationsmittel“ wird von Scheffers die Wärme versucht. Scheffers findet eine erhebliche Beschleunigung der Solarisation sowie der direkten Schwärzung bei Wärmezufuhr während oder auch nach der Belichtung. Es ist hier schwer festzustellen, ob die Wirkung der Wärme nicht nur auf einer starken Austrocknung der Gelatine beruht, die auch eine starke Zunahme der Entwickelbarkeit des normalen latenten Bildes zur Folge hat, was wieder indirekt die Solarisation begünstigen kann.

Eigenartig deutet Scheffers die Wirkung von Salpetersäure, Chromsäure usw. auf das solarisierte Bild, wobei bekanntlich wieder ein normales Bild entsteht. Scheffers spricht hier von einer peptisierenden Wirkung der Salpetersäure als Gegenstück zu der vorher erörterten koagulierenden und schreibt:

„An den solarisierten Körnern werden die flockenartig vereinigten koagulierten Silberatome durch die Salpetersäure dispergiert, da nach den heutigen Anschauungen der Kolloidchemie allen Lösungen Dispersion vorausgeht.“

Abgesehen davon, daß man über die Wahrscheinlichkeit eines derartigen Vorganges unter den obwaltenden Umständen verschiedener Meinung sein kann, hätte Scheffers in der Literatur[2]) leicht finden können, daß die Wirkung der oxydierenden Agenzien auf das solarisierte Bild eine verhältnismäßig leicht verständliche ist, zu deren Erklärung man gar keine neuen Hypothesen braucht. Man muß den Vorgang nur richtig beobachten. Ich habe nämlich a. a. O. gezeigt, daß die Wirkung der oxydierenden Agenzien auf das solarisierte Bild gar nicht, wie Scheffers

[1]) Das latente Bild, S. 26.
[2]) Ebenda, S. 34.

meint, darin besteht, „das Korn wieder stärker entwickelbar zu machen", sondern im Gegenteil, die solarisierten Körner werden nach der Behandlung mit jenen Agenzien sogar noch viel schwerer entwickelbar als zuvor. Das Zustandekommen eines wieder normalen Bildes beruht lediglich darauf, daß die schwächer belichteten Bildteile, die den „Grund" des solarisierten Bildes lieferten, noch viel stärker zurückgehalten werden, so daß diese überhaupt nicht mehr entwickelt werden. Da bei der Anwendung der gewöhnlichen sulfithaltigen Entwickler Komplikationen durch Keimbloßlegung eintreten, habe ich später[1]) die Reaktion auch unter Benutzung des Eisenoxalatentwicklers wiederholt und gefunden, daß in diesem Falle die durch die Behandlung solarisierter Schichten mit Oxydationsmitteln entstehende Zerstörung der kornoberflächlichen Silberkeime die Entwickelbarkeit praktisch überhaupt ganz aufhebt.

Nebenbei sei erwähnt, daß die Umwandlung des solarisierten Bildes in das normale durch schwache Anfixierung keinerlei „Ähnlichkeit" mit dem Salpetersäureversuch hat, wie Scheffers (S. 116) meint, sondern daß es sich bei diesem sogenannten Vidal-Versuch um die Wirkung einer Keimbloßlegung durch das bromsilberlösende Thiosulfat handelt[2]).

Jedenfalls sind also die experimentellen Grundlagen der Untersuchung von Scheffers, die ihn zu dem Ergebnis führen, daß die Solarisation durch Koagulation des Silbers gefördert, durch dessen Peptisierung dagegen verhindert wird, sehr anfechtbar und daher kaum geeignet, einen Ersatz der Regressionstheorie der Solarisation zu liefern. Daran ändern auch die an sich sehr interessanten Messungsergebnisse nichts, die Scheffers zu dem Resultat führen, daß die solarisierten Bromsilberkörner in ihrer Entwicklung gehindert und die Körner bei der Entwicklung im Gebiete der Solarisation kleiner werden als im Gebiete der normalen Belichtung. Denn diese Tatsache steht ebenso gut im Einklang mit der Regressionstheorie der Solarisation, die annimmt, daß an der für die Entwicklung in Betracht kommenden Kornoberfläche entweder ganz zu Bromsilber regeneriertes Silber oder auch möglicherweise ein Material vorhanden ist, das durch Adsorption von Brom[3]) in seiner Eigenschaft als Keim zu wirken gehindert ist.

Die an sich wieder sehr beachtenswerten Versuche von Scheffers über die „Schwärzungskurve auf nassem Wege" bestätigen zwar das

---

[1]) Phot. Korr. 1915, S. 339.
[2]) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1915, S. 340.
[3]) Phot. Korr. 1912, S. 357.

auch in der Photographie vielfach in die Erscheinung tretende kolloidchemische Gesetz, daß für die Abscheidung des Silbers aus übersättigter Lösung nicht so sehr die Menge, wie die Dispersität des Keimsilbers ausschlaggebend ist. Sie können aber die Solorisationstheorie von Scheffers nicht stützen, weil die Begründung seiner Peptisationstheorie (Salpetersäurereaktion) offensichtlich falsch und die Koagulationstheorie ungenügend begründet ist. Das Entscheidende ist aber, daß die Scheffersche Theorie nicht nur keinerlei Erklärung für die solarisationswidrige Wirkung halogen-absorbierender Agenzien bietet, sondern mit dieser Grundtatsache sogar im Widerspruch steht.

Gesetz über die Temperaturskale und die Wärmeeinheit[1]).

Der Reichstag hat das folgende Gesetz beschlossen, das mit Zustimmung des Reichsrats hiermit verkündet wird:

§ 1. Die gesetzliche Temperaturskale ist die thermodynamische Skale mit der Maßgabe, daß die normale Schmelztemperatur des Eises mit 0° und die normale Siedetemperatur des Wassers mit 100° bezeichnet wird.

Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt hat diese Temperaturskale festzulegen und bekanntzumachen.

§ 2. Die gesetzlichen Einheiten für die Messung von Wärmemengen sind die Kilokalorie (kcal) und die Kilowattstunde (kWh).

Die Kilokalorie ist diejenige Wärmemenge, durch welche ein Kilogramm Wasser bei Atmosphärendruck von 14,5° auf 15,5° erwärmt wird.

Die Kilowattstunde ist gleichwertig dem Tausendfachen der Wärmemenge, die ein Gleichstrom von 1 gesetzlichen Ampere in einem Widerstande von 1 gesetzlichen Ohm während einer Stunde entwickelt, und ist 860 Kilokalorien gleich zu erachten.

§ 3. Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt setzt fest, um wieviel die Angaben der Meßgeräte, die auf den gesetzlichen Einheiten nach § 1 und § 2 beruhen, von den Sollwerten abweichen dürfen.

§ 4. Im geschäftlichen Verkehr, insbesondere bei Ausübung eines Berufs oder Gewerbes, sind für die Bestimmung und Messung von Temperaturen und Wärmemengen die gesetzlichen Einheiten (§§ 1, 2) maßgebend. Die Verwendung von Meßgeräten, die größere als die zulässigen Abweichungen (§ 3) aufweisen, ist verboten.

Gleiches gilt, soweit Behörden oder der Öffentlichkeit dienende Einrichtungen in Erfüllung ihrer Aufgaben Temperaturen oder Wärmemengen zu bestimmen oder zu messen haben.

Der Reichsminister des Innern ist ermächtigt, gemeinsam mit dem Reichswirtschaftsminister unter Zustimmung des Reichsrats Vorschriften darüber zu erlassen, wieweit die im Absatz 1 bezeichneten Meßgeräte amtlich beglaubigt oder einer wiederkehrenden amtlichen Überwachung unterworfen sein sollen.

---

[1]) Reichsgesetzblatt, Teil I, 1924, Nr. 52.

§ 5. Für die Prüfung und Beglaubigung der Meßgeräte ist die Physikalisch-Technische Reichsanstalt zuständig.

Der Reichsminister des Innern kann die Befugnis zur Prüfung und Beglaubigung anderen Stellen übertragen. Alle für die amtliche Prüfung dienenden Normalgeräte müssen durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt beglaubigt sein.

§ 6. Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt führt die technische Aufsicht über das Prüfungswesen und wacht darüber, daß bei der amtlichen Prüfung und Beglaubigung der Meßgeräte im ganzen Reichsgebiete nach übereinstimmenden Grundsätzen verfahren wird. Diese Behörde erläßt alle darauf bezüglichen technischen Vorschriften und bestimmt insbesondere die Art, die Beschaffenheit und die Bezeichnung der Meßgeräte, die zur amtlichen Beglaubigung zugelassen werden sollen, sowie die bei der Prüfung und Beglaubigung zu beobachtenden Verfahren.

Ferner setzt die Physikalisch-Technische Reichsanstalt im Einvernehmen mit den Prüfämtern der Länder die zu erhebenden Gebühren und das bei den Beglaubigungen anzuwendende Stempelzeichen fest.

§ 7. Wer den Bestimmungen des § 4, Absatz 1, Satz 2 oder den auf Grund des § 4, Absatz 3 erlassenen Vorschriften zuwiderhandelt, wird mit Geldstrafe bis zu 150 Goldmark oder mit Haft bestraft. Neben der Festsetzung der Strafe kann auf Unbrauchbarmachung, Vernichtung oder Einziehung der vorschriftswidrigen Meßgeräte erkannt werden, ohne Rücksicht darauf, ob sie dem Täter gehören oder nicht. Ist die Verfolgung oder die Verurteilung einer bestimmten Person nicht ausführbar, so kann auf die Unbrauchbarmachung, Vernichtung oder Einziehung selbständig erkannt werden.

§ 8. Die Bestimmungen der §§ 1 bis 3, 5 und 6 dieses Gesetzes treten mit dem auf die Verkündung folgenden Tage, die übrigen Bestimmungen des Gesetzes ein Jahr später in Kraft.

Berlin, den 7. August 1924.

Der Reichspräsident: Ebert.

Der Reichsminister des Innern: Dr. Jarres.

Bekanntmachung über die gesetzliche Temperaturskale[1]).

Auf Grund des § 1, Absatz 2 des Gesetzes über die Temperaturskale und die Wärmeeinheit vom 7. August 1924 (Reichsgesetzblatt I, S. 679) wird die gesetzliche Temperaturskale in der folgenden Weise festgelegt:

Die Temperatur t wird gemessen:

1. zwischen -193^0 und dem Schmelzpunkt des Eises durch den Widerstand R eines reinen Platindrahts nach der Beziehung

$$R_t = R_0 (1 + a_1 t + b_1 t^2 + c_1 t^4),$$

deren Konstanten R_0, a_1, b_1 und c_1 durch Eichung des Platindrahts bei dem Siedepunkt des Sauerstoffs:

$$t = -183{,}00^0 + 0{,}0126\,(p - 760) - 0{,}000006\,5\,(p - 760)^2$$

(wobei p hier wie in den folgenden Formeln den Sättigungsdruck zwischen 680 und 780 mm Quecksilbersäule bedeutet), dem Sublimationspunkt der Kohlensäure:

$$t = -78{,}50^0 + 0{,}01595\,(p - 760) - 0{,}000011\,(p - 760)^2,$$

dem Schmelzpunkt des Quecksilbers:

$$t = -38{,}87^0$$

und dem Schmelzpunkt des Eises:

$$t = 0{,}000^0,$$

bestimmt sind;

2. zwischen dem Schmelzpunkt des Eises und dem Erstarrungspunkt des Antimons durch den Widerstand R eines reinen Platindrahts nach der Beziehung

$$R_t = R_0 (1 + a_2 t + b_2 t^2),$$

deren Konstanten R_0, a_2 und b_2 durch Eichung des Platindrahts bei dem Schmelzpunkt des Eises:

$$t = 0{,}000^0,$$

dem Siedepunkt des Wassers:

$$t = 100{,}000^0 + 0{,}0367\,(p - 760) - 0{,}000023\,(p - 760)^2$$

und dem Siedepunkt des Schwefels:

$$t = 444{,}60^0 + 0{,}0909\,(p - 760) - 0{,}000048\,(p - 760)^2$$

bestimmt sind;

3. zwischen dem Erstarrungspunkt des Antimons und dem Schmelzpunkt des Goldes durch die elektromotorische Kraft e eines Thermo-

---

[1]) Reichsministerialblatt 1924, Nr. 40.

elements aus reinem Platin gegen eine Legierung von Platin mit 10 v. H. Rhodium unter der Bedingung, daß sich die eine Lötstelle auf der Temperatur t^0, die andere auf der Temperatur des schmelzenden Eises befindet, nach der Beziehung

$$e = a_3 + b_3 t + c_3 t^2 + d_3 t^3;$$

die Konstanten a_3, b_3, c_3 und d_3 werden durch Eichung des Thermoelements bei dem Erstarrungspunkt des Zinks und dem Erstarrungspunkt des Antimons, deren Temperatur nach der Vorschrift unter 2. zu ermitteln ist, ferner bei dem Erstarrungspunkt des Silbers:

$$t = 960{,}5^0$$

und dem Schmelzpunkt des Goldes:

$$t = 1063^0$$

bestimmt;

4. oberhalb des Schmelzpunktes des Goldes durch das bei der Wellenlänge λ des sichtbaren Lichtes beobachtete Helligkeitsverhältnis H_t/H_{Au} des schwarzen Körpers nach der Beziehung

$$\ln \frac{H_t}{H_{Au}} = \frac{c}{\lambda}\left[\frac{1}{t_{Au} + 273} - \frac{1}{t + 273}\right],$$

deren Konstanten

$$t_{Au} = 1063^0 \quad \text{und} \quad c = 1{,}43 \text{ cm} \cdot \text{Grad}$$

gesetzt werden.

5. Zusätze. a) Neben den vorstehenden Fixpunkten, durch welche die gesetzliche Temperaturskale festgelegt wird, können für die Messungen noch folgende Fixpunkte zweiter Ordnung dienen:

Umwandlungspunkt von Natriumsulfat 32,38°,
Siedepunkt von Naphthalin $217{,}9_6^0 + 0{,}058\,(p - 760)$
für Drucke zwischen $p = 750$ bis 760 mm,
Erstarrungspunkt von Zinn $231{,}8_5^0$,
Siedepunkt von Benzophenon $305{,}9^0 + 0{,}063\,(p - 760)$
für Drucke zwischen $p = 750$ bis 760 mm,
Erstarrungspunkt von Cadmium 320,9°,
Erstarrungspunkt von Zink $419{,}4_5^0$,
Erstarrungspunkt von Antimon 630,5°
Erstarrungspunkt von Kupfer 1083°,
Schmelzpunkt von Palladium 1557°,
Schmelzpunkt von Platin 1770°,
Schmelzpunkt von Wolfram 3400°.

b) Die Eichung des Platindrahts zwischen — 193° und dem Schmelzpunkt des Eises kann dadurch vereinfacht werden, daß für die Konstante c_1 der Wert $-5 \cdot 10^{-12}$ gesetzt wird. Die Eichung am Sublimationspunkt der Kohlensäure fällt alsdann weg.

6. Erläuterungen. a) Der normale Schmelzpunkt des Eises und der normale Siedepunkt des Wassers beziehen sich, ebenso wie alle anderen Schmelz- und Erstarrungspunkte, auf den Druck der normalen Atmosphäre von 760 mm Quecksilbersäule, gemessen bei der Dichte 13,595 und der Schwerebeschleunigung von 980,665 cm/sec².

b) Das zu Widerstandsthermometern verwendete Platin muß einen solchen Grad von Reinheit besitzen, daß der Quotient $R_t : R_0$ am normalen Siedepunkt des Sauerstoffs kleiner als 0,250, am normalen Siedepunkt des Wassers größer als 1,390 und am normalen Siedepunkt des Schwefels größer als 2,645 ist.

c) Das Thermoelement muß so beschaffen sein, daß seine elektromotorische Kraft am Goldschmelzpunkt zwischen den Werten 10200 und 10400 Mikrovolt gelegen ist.

d) Der Wert $\lambda\,(t + 273)$ unter 4. muß kleiner als 0,3 cm . Grad sein.

Charlottenburg, den 20. September 1924.

Der Präsident der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.
In Vertretung: Holborn.

Autorenregister.

Bean, David. Über die Änderung des logarithmischen Dekrements eines physikalischen Pendels. S. 360.

Becker, Karl u. Becker-Rose, Herta. Notiz über das Nachleuchten des Calciumwolframats nach der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. S. 343.

— Rose, Herta s. Becker.

Beekman, W. J. und Oudt, F. Zum Parallelismus der Schwärzungskurven. S. 267.

Bruggencate, P. ten. Über eine Absorption des Lichtes bei offenen Sternhaufen. S. 243.

Burger, H. C. s. Ornstein.

Coehn, Alfred u. Curs, Alfred. Studien zur Berührungselektrizität: Die Ladung von Metallen gegen Dielektrika. S. 186.

Curs, Alfred s. Coehn.

Dahmen, W. Über das Funkenspektrum des Kaliums. S. 264.

Donat, K. Über sensibilisierte Fluoreszenz. S. 345.

Eucken, A. und Fried, F. Über die Nullpunktsentropie kondensierter Gase. S. 36.

— Karwat, E. und Fried, F. Die Konstante i der thermodynamischen Dampfdruckgleichung bei mehratomigen Molekeln. S. 1.

Fermi, E. Über die Theorie des Stoßes zwischen Atomen und elektrisch geladenen Teilchen. S. 315.

Frenkel, J. Beitrag zur Theorie der Metalle. S. 214.

Fricke, Hugo und Glasser, O. Über die durch Röntgenstrahlen in Elementen niederen Atomgewichts ausgelösten sekundären Elektronen. S 374.

Fried, F. s. Eucken.

Friese, J. und Waetzmann, E. Relative Temperaturmessungen in stehenden Schallwellen. S. 110.

Füchtbauer, Chr., Waibel, F. und Holm, E. Über eine Absorptionslinie des Jodatoms. S. 367.

Gans, Richard. Bemerkung zur reversiblen Permeabilität. S. 270.

Geiss, W. Das Fließen von Einkristallen. S. 78.

Glasser, O. s. Fricke.

Goens, E. s. Grüneisen.

Grüneisen, E. und Goens, E. Untersuchungen an Metallkristallen. III. Thermische Ausdehnung von Zink und Cadmium. S. 141.

Hansen, G. Intensitätsmarken auf photographischen Platten. S. 356.

Heegner, Kurt. Über Selbsterregungserscheinungen bei Systemen mit gestörter Superposition. S. 91.

Henning, F. und Heuse, W. Über ein Mikropyrometer mit spektraler Zerlegung und die optisch beobachteten Schmelzpunkte einiger Platinmetalle. S. 157.

Heuse, W. s. Henning.

Holm, E. s. Füchtbauer.

Karwat, E. s. Eucken.

Laer Kronig, Ralph de. Zur Einseitigkeit der Quantenstrahlung. S. 383.

Lüde, Kurt v. s. Suhrmann.

Lüppo-Cramer. Studien über die Solarisation. S. 387.

Mankenberg, Erwin. Allseitig schiefe Hellfeldbeleuchtung. S. 272.

Netchaewa, N. s. Predwoditelew.

Nikitin, N. Anwendung des Thomsonschen Kreises zur Untersuchung der magnetischen Spektra. S. 288.

Oldenberg, Otto. Über ein Lichtfilter für die Quecksilberlinie 2537. S. 328.
Ornstein, L. S. u. Burger, H. C. Nachschrift zu der Arbeit Intensität der Komponenten im Zeemaneffekt. S. 241.
Oudt, F. s. Beekman.
Pool, G. M. Die Messung der Absorption im ultravioletten Spektrum. S. 311.
Predwoditelew, A. u. Netchaewa, N. Über die Wirkung der Schichtdicke auf den photoelektrischen Effekt in Farbstoffen. S. 332.
Pringsheim, Peter u. Reimann, A. L. Über die Fluoreszenz des Benzoldampfes bei monochromatischer Erregung. S. 115.
Reimann, A. L. s. Pringsheim.
Rump, W. Über den Dopplereffekt beim Übergang von der Resonanzfluoreszenz zur Spiegelung. S. 196.
Samuel, Rudolf. Über Ionisation von Kaliumdampf durch Licht. S. 209.
Schierkolk, K. Das ultrarote Absorptionsspektrum des Ammoniaks. S. 277.
Schmidt, Hermann. Zur Methode der logarithmischen Isochromaten. S. 81.
Seelen, D. v. Über die elektrische Leitfähigkeit des Steinsalzkristalles. S. 125.
Suhrmann, Rud. und Lüde, Kurt v. Die spezifische Wärme des Broms bei tiefen Temperaturen und seine chemische Konstante. S. 71.
Szivessy, G. Zur Einstellungsgenauigkeit des Babinet-Soleilschen Kompensators. S. 372.
Tartakowsky, P. Zur Aufstellung des mechanischen Korrespondenzprinzips. S. 294.
Urey, H. C. Über den störenden Einfluß eines elektrischen Feldes auf den Zeemaneffekt von Spektrallinien. S. 86.
Waetzmann, E. s. Friese.
Waibel, F. s. Füchtbauer.
Warburg, E. Kritisches zu der Arbeit des Herrn W. Th. Anderson jr., The photolysis of potassium nitrate solutions. S. 344.
Wentzel, Gregor. Dispersion und Korrespondenzprinzip. S. 306.
Würschmidt, Joseph. Die Bewertung der Güte von Dauermagneten. S. 175.